

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.П. Ильин, А.В. Кунин, А.А. Ильин

ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Учебное пособие

Иваново 2011

УДК 661.5

Ильин, А.П. Производство азотной кислоты: учебное пособие / А.П. Ильин, А.В. Кунин, А.А. Ильин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.– Иваново, 2011.– 269 с. ISBN 978-5-9616-0427-6.

В учебном пособии рассмотрены физико-химические основы процессов, применяемых в производстве азотной кислоты, а также технологические схемы её производства. Приведены подходы к расчету основных технологических стадий получения азотной кислоты. Представлены новые технологические решения для совершенствования производства.

Предназначено для студентов очной и заочной форм обучения по направлению подготовки 240 100 «Химическая технология» профиля подготовки «Химическая технология неорганических веществ» при выполнении ими домашних заданий и контрольных работ по дисциплине «Технология основного неорганического синтеза», а также курсового и дипломного проектов по специальности.

Табл. 84. Ил. 79. Библиогр.: 31 назв.

Рецензенты:

доктор технических наук С.П. Кочетков (Воскресенский филиал Московского государственного открытого университета);
доктор физико-математических наук М.Ф. Бутман (Ивановский государственный химико-технологический университет).

ISBN 978-5-9616-0427-6

© Ильин А.П., Кунин А.В., Ильин А.А., 2011

© Ивановский государственный химико-технологический университет, 2011

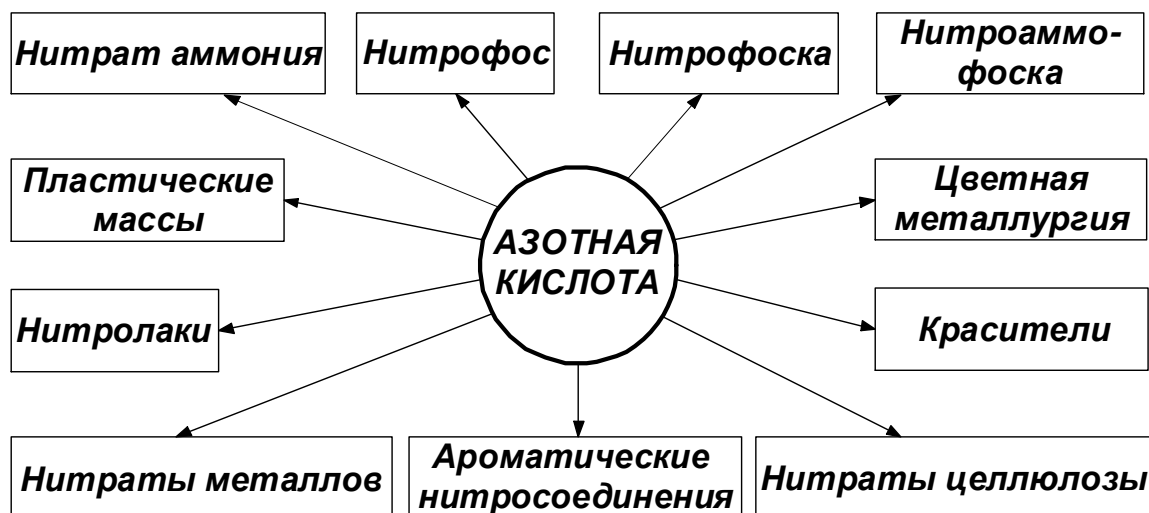
Оглавление

Введение	5
Глава 1. Физико-химические основы процессов, применяемых в производстве азотной кислоты	7
1.1. Окисление аммиака в оксиды азота при получении азотной кислоты	7
1.2. Катализаторы процесса окисления аммиака в производстве азотной кислоты, их состав, форма. Активность и селективность катализатора	8
1.3. Основные понятия и определения, характеризующие процесс окисления аммиака на платиновых катализаторах	12
1.4. Механизм окисления аммиака на платиновых катализаторах	12
1.5. Влияние технологических факторов на эффективность окисления аммиака до оксида азота (II)	16
1.6. Механизм процессов, вызывающих потери платиноидного катализатора. Способы снижения потерь и вложений платиноидного катализатора	22
1.7. Физико-химические основы и механизм процесса окисления оксида азота (II) в производстве азотной кислоты	25
1.8. Механизм процесса образования азотной кислоты в условиях конденсации паров воды	28
1.9. Физико-химические основы процесса абсорбции оксидов азота водой при получении азотной кислоты	30
1.10. Влияние технологических факторов на скорость взаимодействия оксидов азота с водой и концентрацию продукционной кислоты	31
1.11. Физико-химические основы и сравнительная характеристика способов очистки выхлопных газов от оксидов азота	35
Глава 2. Технологические схемы производства азотной кислоты	41
2.1. Описание технологического процесса и схемы УКЛ-7	41
2.2. Основное технологическое оборудование, используемое в схеме УКЛ-7	50
2.3. Схема УКЛ-7 с низкотемпературным (селективным) каталитическим восстановлением оксидов азота с использованием аммиака	65
2.4. Описание технологической схемы (АК-72)	69
2.5. Основное технологическое оборудование, используемое в схеме АК-72	82
2.6. Недостатки агрегата АК-72 и выбор варианта его модернизации	99
2.7. Отличия модернизированного агрегата АК-72М от АК-72	100
2.8. Описание технологической схемы АК-72М	102
2.9. Модернизация оборудования в схеме АК-72М	108

Глава 3. Расчеты материальных балансов основных стадий получения азотной кислоты по схеме УКЛ-7	113
3.1. Материальный и тепловой балансы процесса окисления аммиака кислородом воздуха	113
3.2. Материальный и тепловой расчеты котла-утилизатора	128
3.3. Материальный и тепловой расчеты окислителя	138
3.4. Материальный и тепловой расчеты подогревателя воздуха	145
3.5. Материальный и тепловой расчеты подогревателя хвостовых газов	156
3.6. Материальный и тепловой расчеты холодильника-конденсатора	164
3.7. Материальный и тепловой расчеты абсорбционной колонны	176
3.8. Материальный и тепловой расчеты высокотемпературной каталитической очистки хвостовых газов	197
3.8.1. Расчет камеры сгорания реактора	197
3.8.2. Расчет реактора каталитической очистки	208
Глава 4. Совершенствование производства азотной кислоты	217
4.1. Катализаторные сетки для окисления аммиака	217
4.2. Двухступенчатая система окисления аммиака в производстве азотной кислоты	232
4.3. Снижение выбросов оксида азота (I) на установках по производству азотной кислоты	238
4.4. Гетерогенное окисление молекулярного азота нитрозных газов	240
Контрольные задания	246
Приложения	259
Список литературы	267

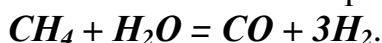
Введение

Области применения азотной кислоты весьма разнообразны. Большая часть ее расходуется на производство азотных и комплексных минеральных удобрений и разнообразных нитратов. Кроме того, она потребляется производством красителей, органическим синтезом и цветной металлургией (травление металлов).

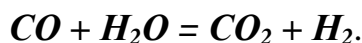


Области применения азотной кислоты

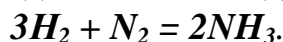
На предприятиях по производству минеральных удобрений связанный азот получают в виде аммиака. Начальной стадией этого процесса является паровая конверсия метана на никелевых катализаторах:



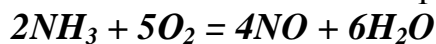
Далее CO подвергается паровой конверсии на железохромовых и медьсодержащих катализаторах:



При взаимодействии водорода с азотом воздуха образуется аммиак:



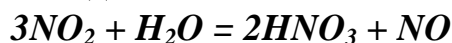
При каталитическом окислении аммиака кислородом воздуха



с последующим гомогенным окислением монооксида азота

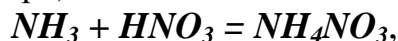


и абсорбцией диоксида азота водой

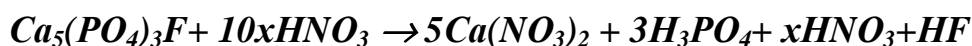


получают азотную кислоту.

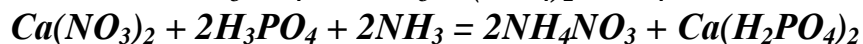
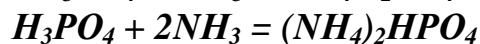
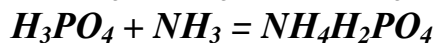
С использованием азотной кислоты производят как простые азотные удобрения (аммиачная селитра):



так и комплексные удобрения. Например, путем азотнокислотного разложения апатита:

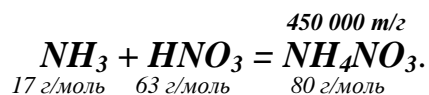


с последующей аммонизацией азотнокислотной вытяжки



и смешением с хлористым калием или сульфатом калия получают нитроаммофоску.

Проектная мощность одного цеха амселитры составляет **450 тыс. тонн в год**. Расчет потребления азотной кислоты в производстве амселитры.



В пересчете на 100,00 % кислоту (HNO_3) (без учета потерь):

$$450\,000 \cdot 63 / 80 = 354\,375 \text{ т/г.}$$

В натуральном выражении (58 % кислота):

$$354\,375 \cdot 100 / 58 = 610\,991,38 \text{ т/г.}$$

Глава 1. Физико-химические основы процессов, применяемых в производстве азотной кислоты [1-4]

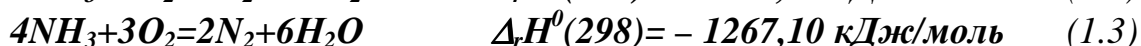
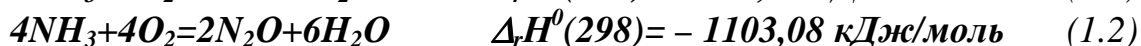
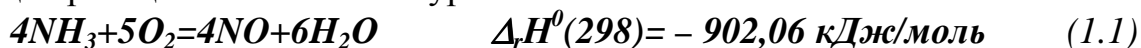
1.1. Окисление аммиака в оксиды азота при получении азотной кислоты

Начальной стадией производства азотной кислоты контактным способом является окисление аммиака кислородом воздуха с получением NO . Однако окислением аммиака кислородом в гомогенных условиях (без использования катализатора) невозможно получить оксиды азота. При горении его в атмосфере воздуха или кислорода образуется только молекулярный азот, что подтверждается значением $\Delta_r G^0(298)$.

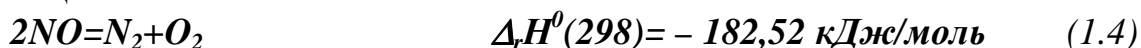
Компонент	$\Delta_r G^0(298)$, кДж/моль	$\Delta_r H^0(298)$, кДж/моль
NH_3	-16,48	-45,94
NO	87,58	91,26
N_2O	104,12	82,01
$H_2O(газ)$	-228,61	-241,81

№ п/п	Реакции	$\Delta_r G^0(298)$, кДж/моль	$\Delta_r H^0(298)$, кДж/моль
1	$4NH_3+5O_2=4NO+6H_2O$	-955,42	-902,06
2	$4NH_3+4O_2=2N_2O+6H_2O$	-1097,50	-1103,08
3	$4NH_3+3O_2=2N_2+6H_2O$	-1305,74	-1267,10

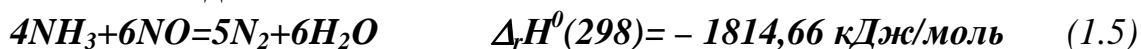
Каталитическое окисление аммиака является сложным процессом и может с одинаковой степенью вероятности протекать как до целевого продукта оксида азота (II), так и до молекулярного азота и оксида азота I. В общем виде протекающие реакции описываются уравнениями:



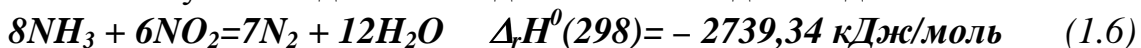
Кроме основных реакций (1.1) - (1.3), в зависимости от условий окисления аммиака могут протекать несколько последовательных и параллельно-последовательных реакций. Все они приводят к образованию молекулярного азота. Так, образовавшийся по реакции (1.1) оксид азота (II) может разлагаться по реакции:



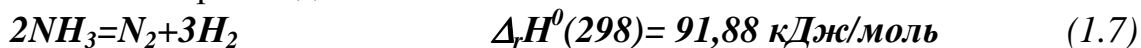
или взаимодействовать с аммиаком:



В случае проскока аммиака через катализаторные сетки при охлаждении газа возникают условия для взаимодействия его с диоксидом азота:

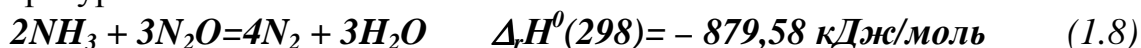


Аммиак, поступающий с аммиачно-воздушной смесью (АВС), может разлагаться до молекулярных азота и водорода, причем последний затем сгорает с образованием паров воды:



Имеются данные о возможности взаимодействия оксида азота (I), обра-

зующегося по реакции (1.2) на платиноидных и оксидных катализаторах при температуре ниже 500°C с аммиаком:



Таким образом, для проведения процесса окисления аммиака с целью получения оксида азота (II) нужен не только активный, но и весьма селективный по отношению к реакции (1.1) катализатор.

1.2. Катализаторы процесса окисления аммиака в производстве азотной кислоты, их состав, форма. Активность и селективность катализатора

Наиболее эффективным катализатором для процесса окисления аммиака кислородом воздуха является платина, которая по активности и селективности (выход оксида азота (II)) превосходит все другие катализаторы. При низких температурах реакция окисления аммиака на металлах протекает в кинетической области. Продуктами реакции являются азот и оксид азота I (N_2O). Каталитическая активность металлов изменяется в последовательности $Pt > Pd > Cu > Ag > Ni > Au > Fe > W > Ti$.

Платина имеет:

- очень высокую каталитическую активность в реакции (1.1);
 - высокую селективность по отношению к реакции (1.1) (обеспечивая при 600-1000°C выход оксида азота (II) (до 99%) при времени контактирования газа с катализатором около $1 \cdot 10^{-4}$ с);
 - низкую температуру зажигания (150-180 °C);
 - хорошую пластичность, ковкость и тягучесть,
- что делает сплавы на основе платины непревзойденными катализаторами окисления аммиака.

Недостатком платины является ее склонность к разрушению при температурах конверсии под воздействием реакционной смеси и подверженность влиянию большого количества ядов. Это приводит к большим потерям дорогостоящего катализатора и снижению выхода NO , что и послужило причиной поисков каталитически активных сплавов платины с другими металлами (или **активаторов** либо **промоторов**, внесение которых позволило бы изменить некоторые свойства платины). Так, в качестве катализаторов окисления аммиака испытаны сплавы платины с различными металлами.

Добавление $Co, V, Sb, Ti, Ba, Cu, Zn, Al, Be, Zr$ или нескольких из этих металлов улучшает **механические** свойства сплавов. Однако в литературе отсутствуют какие-либо данные о применении сплавов платины с подобными добавками в качестве катализаторов. Возможно, что одной из причин является неустойчивость некоторых из них в условиях процесса окисления аммиака. При температурах конверсии происходит взаимодействие металлов с реакционной средой с образованием оксидных соединений. В конечном итоге это приводит к разрушению сплава сетки, снижению степени конверсии, увеличению потерь. Такое поведение характерно также для **железа, хрома, никеля** и других металлов.

Металлы платиновой группы (Pd, Rh, Ru, Ir, Os), вводимые к платине в

количествах до 10 мас. % и более, могут рассматриваться как активная составляющая катализатора, которая не только улучшает *механические* свойства платины, но и повышает ее *активность и селективность*.

Металлы платиновой группы характеризуются:

- высокой температурой плавления (более 1500 °С);
- устойчивостью к действию кислот;
- *Ru, Rh, Os, Ir* – высокой твердостью;
- *Pt, Rh* и *Pd* легко поддаются механической обработке, ковке;
- *Pt* и *Pd* легко поддаются сварке.

Однако в *чистом виде* эти металлы как катализаторы окисления аммиака не применяются поскольку:

- *Pd* быстро разрушается;
- *Rh* и *Ir* – мало активны;
- *Ru* и *Os* – легко окисляются и летучи при температурах конверсии, обладая высокой твердостью, они являются очень хрупкими.

Все упомянутые металлы, образуют хорошие сплавы с платиной в виде ряда твердых растворов, обладающих специфическими свойствами.

Наиболее близки по свойствам к платине *Rh* и *Pd*. Этим и объясняется тот факт, что добавление их к платине наиболее благоприятно влияет на свойства *Pt* как катализатора окисления аммиака до *NO*. Так, *Rh*

- повышает температуру плавления сплава;
- делает его более стойким в условиях эксплуатации;
- повышает в равных условиях выход оксида азота (II) на 3-5% (рис. 1.1).

Влияние добавки *Rh* возрастает при увеличении температуры, причем выход *NO* увеличивается до содержания в катализаторе *Rh* примерно до 7-10 мас. % (рис. 1.2) при всех исследованных температурах.

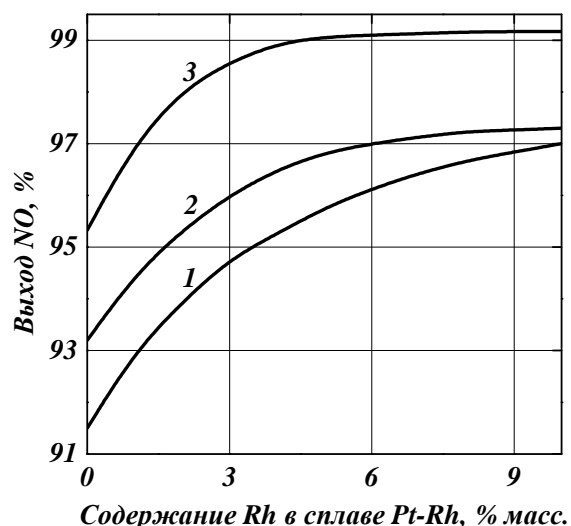
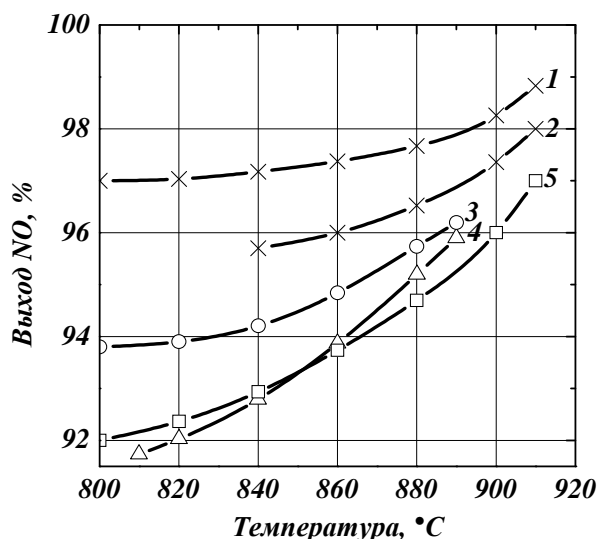


Рис. 1.1. Зависимость выхода *NO* от температуры на различных сплавах: 1– *Pt*+10% *Rh*; 2– *Pt*+2% *Rh*; 3– *Pt*+2% *Pd*; 4– *Pt*+2% *Ir*; 5– чистая *Pt*

Рис. 1.2. Зависимость выхода *NO* от содержания *Rh* в катализаторе: 1– 800 °C; 2– 850 °C; 3– 900 °C

При содержании родия от 5 до 10 мас. % выход NO при $900\text{ }^{\circ}C$ превышает 99 %. При дальнейшем увеличении добавки родия до 50% выход NO изменяется незначительно. Исходя из этого, содержание его в сплаве с платиной ограничено 7-10 мас. %.

Добавление небольших количеств иридия не снижает выхода NO , а при его содержании до 1,0 мас. % и температурах выше $860\text{ }^{\circ}C$ даже наблюдается некоторое повышение селективности. Указывают, что при этом одновременно улучшается способность платины к обработке. Дальнейшее увеличение содержания Ir в сплаве снижает активность сплава, но повышается его устойчивость в рабочей среде, что благоприятно отражается на длительности пробега катализаторов.

Таким образом, с точки зрения влияния металлов платиновой группы на выход NO в сплавах с Pt их можно расположить в последовательности $Rh > Pd > Ir$.

Добавление Ru и Rh к платине резко изменяет механические свойства сплава (рис. 1.3 и 1.4), причем **введение до 1,0 % рутения увеличивает прочность сплава в два раза.** Для получения аналогичного эффекта требуется ввести около 7,0% родия. При добавлении к платине около 7% палладия прочность сплава возрастает в 1,75 раза по сравнению с чистой платиной. Дальнейшее увеличение содержания Pd практически не изменяет этого показателя.

При введении Ru и Rh кратковременная прочность увеличивается еще в большей степени, чем предел прочности; при добавлении Pd она остается практически постоянной (рис. 1.4).

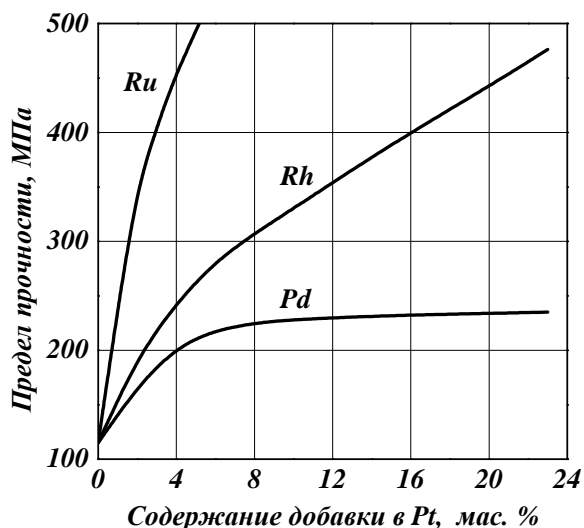


Рис. 1.3. Изменение предела прочности сплавов при растяжении в зависимости от состава проволоки ($d=0,09$ мм, отожжена при $1000\text{ }^{\circ}C$)

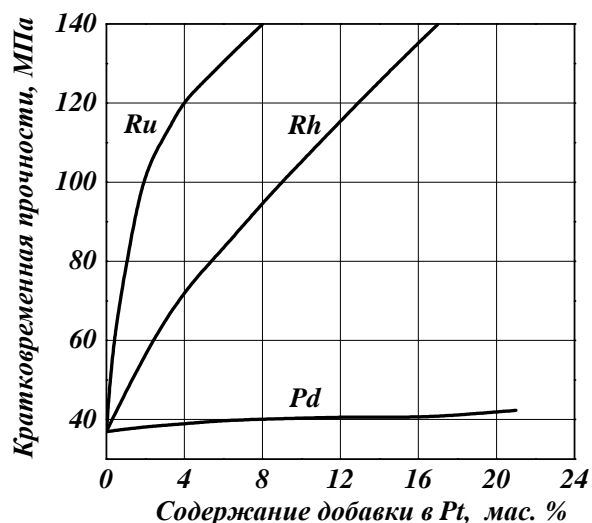


Рис. 1.4. Влияние содержания добавок в платине на кратковременную прочность сплавов при $1000\text{ }^{\circ}C$ (растяжение в горячем состоянии)

При повышении температуры предел прочности сплавов $Pt-Pd$ снижается несколько больше, чем чистой платины, и возрастает с увеличением содержа-

ния *Pd* в сплаве, тогда как для системы *Pt–Rh* наблюдается обратное явление. Предел прочности сплавов *Pt–Ir* в отожженном состоянии, содержащих 5, 10 и 20 мас. % *Ir* соответственно равен 268,7, 364,8 и 641,4 МПа, а сплава *Pt* с 1,0 и 7,0 % *Ru*– 304,0 и 523,7 МПа.

Таким образом, с точки зрения влияния металлов платиновой группы на прочность сплавов с *Pt* их можно расположить в последовательности *Ru>Rh>Pd*.

Анализ механических свойств рассмотренных выше систем привел к необходимости разработки тройного сплава *Pt–Rh–Pd*, в котором могли проявиться *механические* и *каталитические свойства родия, палладия и платины*. Ниже приведен состав разработанных сплавов (в мас. %):

Сплав	<i>Pt</i>	<i>Pd</i>	<i>Rh</i>	<i>Ru</i>	Средний размер частиц, 10^{-10} м
№ 1	92,5	4,0	3,5	–	550
№ 5	81,0	15,0	3,5	0,5	370

Эти сплавы по механическим свойствам превосходят чистую платину и сплавы с *Rh*. Они отличаются высоким пределом прочности; относительное удлинение сплавов при высоких температурах отжига составляло 15-20 %, что может свидетельствовать о достаточной пластичности и технологичности разработанных сплавов. К отрицательным явлениям, связанным с введением больших количеств палладия в сплав № 5, следует отнести затруднения при розжиге новых (не бывших в работе) сеток, возникающие при работе под давлением, а также появление хрупкости при работе сеток в этих условиях в течение времени сверх нормативного срока эксплуатации.

Ранее платиноидные катализаторы процесса окисления аммиака выпускались в виде сеток с диаметром проволоки 0,092 мм, размером стороны ячейки 0,22 мм, числом ячеек 1024 шт./см² (ГОСТ 3193-74). Масса 1 м² сетки (876 г/м² для сплава №1 и 823 г/м² для сплава №5) (рис. 1.5).

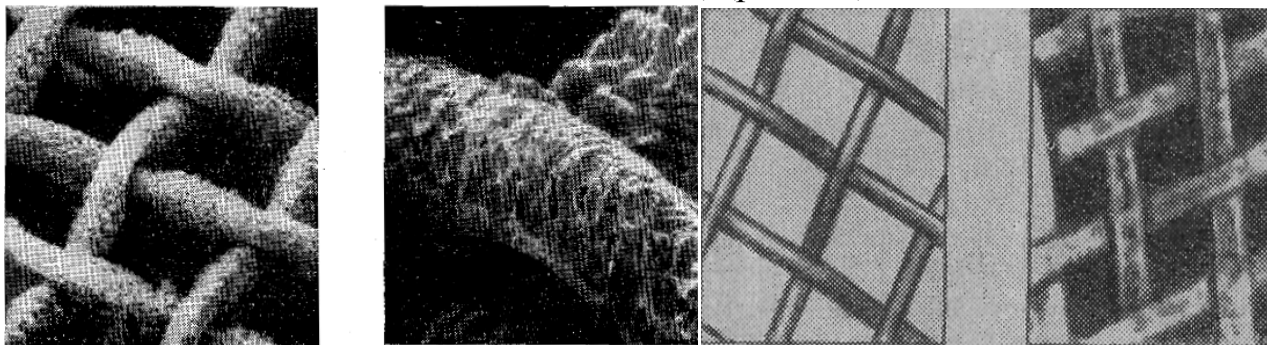


Рис. 1.5. Катализаторы для окисления аммиака в виде сеток

Расчетная масса комплекта катализаторных сеток для схемы УКЛ-7:

$$m_{\text{сплав №1}}^{\text{УКЛ-7}} = \frac{876 \cdot 3,14 \cdot 1,6^2 \cdot 12}{1000 \cdot 4} = 21,125 \text{ кг};$$

$$m_{\text{сплав №5}}^{\text{УКЛ-7}} = \frac{823 \cdot 3,14 \cdot 1,6^2 \cdot 12}{1000 \cdot 4} = 19,847 \text{ кг}.$$

Масса комплекта катализаторных сеток для схемы АК-72:

$$m_{\text{сплав №1}}^{\text{AK-72}} = \frac{876 \cdot 3,14 \cdot 3,870^2 \cdot 7 \cdot 2}{1000 \cdot 4} = 144,186 \text{ кг (72,093 кг для 1 аппарата)};$$

$$m_{\text{сплав №5}}^{\text{AK-72}} = \frac{823 \cdot 3,14 \cdot 3,870^2 \cdot 7 \cdot 2}{1000 \cdot 4} = 135,462 \text{ кг (67,731 кг для 1 аппарата)}.$$

С целью восстановления активности катализаторных сеток, последние через 1400 - 3000 часов пробега (2-4 месяца) подвергаются регенерации. Регенерация платиновых сеток производится промывкой дистиллированной водой в кварцевых ваннах, оснащённых водяной рубашкой. После промывки дистиллированной водой производится обезжиривание платиновых сеток этиловым спиртом с последующей прокалкой в пламени азотоводородной смеси или водорода.

1.3. Основные понятия и определения, характеризующие процесс окисления аммиака на платиновых катализаторах

Для оценки процесса окисления аммиака на платиновых катализаторах приняты следующие понятия.

Нагрузка– выражается в м³ аммиачно-воздушной смеси или в кг NH₃, поступающих в контактный аппарат в единицу времени.

Напряженность катализатора– определяется количеством NH₃, окисленного на 1 м² активной поверхности сетки в единицу времени или отнесенного к 1 г катализатора в единицу времени (м³/(м²·сут), м³/(г·с)).

Пробег– или время работы сеток– характеризует действительный срок эксплуатации катализатора от момента загрузки новых сеток до их выгрузки и измеряется в часах.

Вложение платиноидных металлов– масса металлов в граммах, отнесенная к суточной производительности агрегата или к количеству кислоты, выработанному за пробег катализатора (последнюю называют нормой вложения платиноидов).

1.4. Механизм окисления аммиака на платиновых катализаторах

Для осуществления реакции необходимо, чтобы реагирующая система прошла через состояние с повышенной энергией, т.е. через энергетический барьер, определяемый энергией активации. Энергетическое состояние экзотермической реакции окисления NH₃ определяется соотношением, приведенным на рис. 1.6.

В общем случае каталитический процесс представляет собой совокупность каталитических реакций на поверхности катализатора с процессами подвода реагентов в зону реакции и отвода продуктов реакции.

Катализ на твердых пористых катализаторах складывается из следующих элементарных стадий:

- 1) эффективной внешней диффузии реагирующих веществ из ядра потока к поверхности зерен катализатора;
- 2) эффективной внутренней диффузии в порах зерна катализатора;

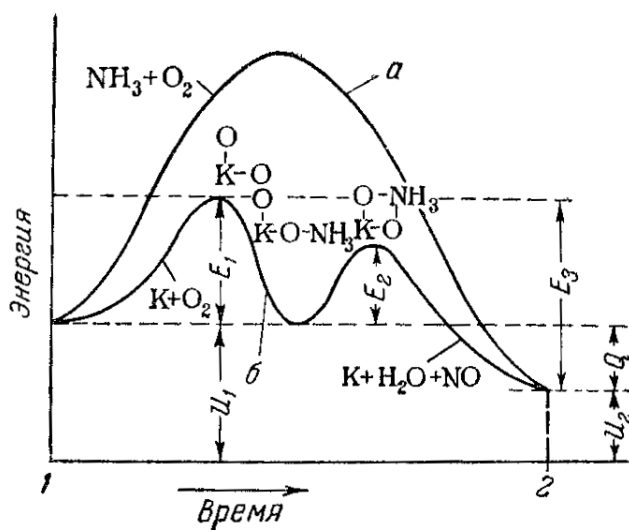


Рис. 1.6. Энергетическое состояние экзотермической реакции окисления аммиака: 1 и 2 – исходное и конечное состояния; K – катализатор; E_1 , E_2 , E_3 – энергии активации исходных, промежуточных и конечных продуктов; U_1 и U_2 – внутренняя энергия в начальном и конечном состояниях; Q – тепловой эффект реакции (кривая a соответствует процессу гомогенного окисления аммиака, кривая b – процессу гетерогенного окисления).

- 3) активированной (химической) адсорбции одного или нескольких реагирующих компонентов на поверхности катализатора с образованием поверхностного химического соединения;
- 4) перегруппировки атомов с образованием поверхностных комплексов продукт–катализатор;
- 5) десорбции продукта катализа (регенерации активного центра катализатора);
- 6) диффузии продукта в порах зерна катализатора;
- 7) диффузии продукта от поверхности зерна.

Каждая из стадий каталитического процесса должна обладать энергией активации e значительно меньшей, чем энергия активации гомогенной реакции $E_{гом}$. В противном случае протекание процесса каталитическим путем может оказаться энергетически невыгодным.

Общая скорость гетерогенного каталитического процесса определяется относительными скоростями отдельных стадий и может лимитироваться наиболее медленной из них. Иногда скорость всего процесса определяют химические превращения (стадии 3, 4, 5) на поверхности катализатора, а иногда – диффузионные переносы веществ. Говоря о стадии, лимитирующей процесс, мы предполагаем, что остальные стадии протекают настолько быстро, что в каждой из них практически достигается равновесие; следовательно, полное изменение энергии Гиббса в них должно быть близко к нулю. Скорости отдельных стадий определяются параметрами технологического режима. По механизму процесса в целом, включая собственно каталитическую реакцию и диффузионные стадии переноса вещества, различают процессы, проходящие в *кинетической*, *внешнедиффузионной* и *внутридиффузионной* областях.

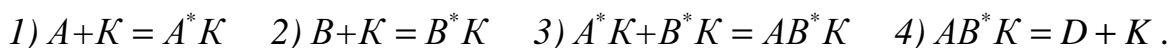
Рассмотрим физические модели процесса на примере типичной реакции синтеза, которая без катализатора протекает по уравнению $A + B = AB^* = D$, где A и B – исходные вещества; AB^* – гомогенный активированный компонент; D – продукт реакции. На твердом катализаторе возможны два механизма:

- 1) по модели Ленгмюра-Хиншельвуда – в стадии 3 (активированной (химической) адсорбции реагирующих компонентов на поверхности катализатора с

образованием поверхностного химического соединения) адсорбируются А и В, а затем происходит реакция между адсорбированными компонентами;

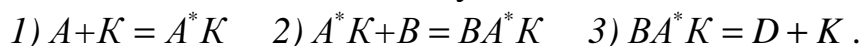
2) по модели Ридила адсорбируется один компонент (например, А), причем нарушаются связи атомов в молекуле и налетающие из газовой (или жидкой) фазы молекулы реагента В сорбируются на катализаторе через молекулу (радикал) А (ударный механизм).

Если лимитирует общую скорость процесса перегруппировка атомов, то по модели Ленгмюра схема каталитического процесса синтеза в кинетической области имеет вид:



Здесь К– активный центр катализатора.

Стадии модели Ридила для тех же условий:



Соответственно график будет отличаться от рис. 1.6. По модели Ридила происходит, например, синтез аммиака на железном катализаторе, где активированно адсорбированный азот гидрируется налетающими молекулами водорода, также протекает окисление диоксида серы на платине и ряд других реакций.

Процесс контактного окисления аммиака начинается со стадии активированной адсорбции кислорода на поверхности катализатора К с образованием

промежуточного соединения $\begin{array}{c} O \\ | \\ K-O \end{array}$. Затем происходит активированная ад-

сорбция аммиака, требующая меньшей энергии активации. При этом образует-

ся переходный комплекс $\begin{array}{c} O \\ | \\ K-O-NH_3 \end{array}$ с последующей перегруппировкой его в

комплекс $\begin{array}{c} O-NH_3 \\ | \quad | \\ K-O \end{array}$.

Платина хорошо адсорбирует кислород. По А. Н. Фрумкину, на ее поверхности лежит слой кислорода, соответствующий 2-6 моноатомным слоям. Значительное количество кислорода проникает в глубь платины. Прочность связи кислорода с платиной сильно возрастает с повышением температуры. Это относится в основном к первому слою платины.

Аммиак слабо адсорбируется платиной, азот почти не адсорбируется. Вероятность адсорбции платиной NO и паров воды в присутствии избытка кислорода в газе очень мала. Поэтому скорость окисления аммиака определяется в основном скоростью адсорбции аммиака. В соответствии с адсорбционно-химической теорией катализа механизм каталитического окисления аммиака можно представить следующим образом. Кислород и аммиак диффундируют из газовой смеси к поверхности катализатора. При этом возможны 3 случая:

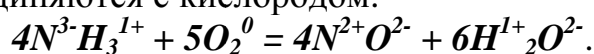
1) при **стехиометрическом отношении $O_2 : NH_3 = 5 : 4$** (реакция 1.1) скорость процесса определяется **диффузией кислорода к поверхности катализатора**, в данном случае платины;

2) **недостатке кислорода** окисление аммиака на поверхности катализатора

происходит без образования кислородных соединений до элементарного азота;

3) наличии в газе избытка кислорода более 30% (сверх стехиометрически необходимого количества) скорость процесса определяется диффузией аммиака к поверхности платины, покрытой кислородом.

Вследствие того, что на поверхности платины находятся атомы со свободными валентностями, в первую очередь происходит активированная адсорбция кислорода, обусловленная возникновением электронной связи. В результате химического взаимодействия кислорода с поверхностью платины ослабляются связи между атомами в молекулах O_2 и образуется перекисный комплекс катализатор-кислород. В последующей стадии активированной адсорбции аммиака образуется новый комплекс катализатор-кислород-аммиак (см. рис.1.6). Далее происходит перераспределение электронных связей, и атомы азота и водорода соединяются с кислородом:



Процесс окисления аммиака на поверхности платины схематично представлен на рис. 1.7.

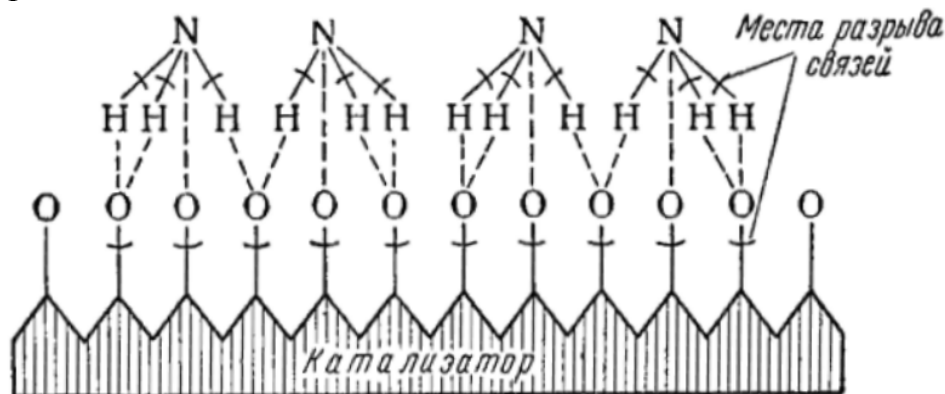


Рис. 1.7. Схема процесса окисления аммиака на поверхности платины (сплошными линиями обозначены ранее возникшие связи, пунктирными — вновь образующиеся связи)

Адсорбированный кислород не входит в кристаллическую решетку платины, незначительное его количество находится в растворенном состоянии, часть адсорбированного кислорода образует непосредственно с платиной прочные связи. Вследствие высокого химического сродства водорода к кислороду молекулы аммиака ориентируются основанием (атомами водорода) к поверхности катализатора с последующим образованием молекулы воды и NO . Такие стойкие химические соединения (NO и H_2O) обладают малой адсорбционной способностью и потому удаляются с поверхности катализатора. Освободившиеся на ней связи распределяются на ближайшие молекулы кислорода, вновь адсорбированные на поверхности катализатора.

1.5. Влияние технологических факторов на эффективность окисления аммиака до оксида азота (II)

На эффективность окисления аммиака до оксидов азота в производстве азотной кислоты существенное влияние оказывают следующие факторы:

- содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси;
- давление;
- температура;
- линейная скорость газа;
- нагрузка по аммиаку, приходящаяся на единицу поперечного сечения сетки в 1 с (СУН).

1) Влияние содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси на выход NO .

Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси оказывает влияние:

- на выход оксида азота (II);
- температуру нитрозного газа на выходе с катализаторных сеток;
- пределы взрываемости аммиачно-воздушной смеси.

Для окисления аммиака применяется преимущественно воздух. Поэтому содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси (АВС) ограничивается содержанием кислорода в воздухе. Исходя из уравнения (1.3) при соотношении в исходной смеси $[O_2] : [NH_3] = 3 : 4 = 0,75$ в продуктах реакции можно ожидать наличия элементарного азота. В этом случае содержание аммиака в АВС (при использовании сухого воздуха) составит:

$$\left[\frac{\frac{21,00}{0,75}}{100,00 + \frac{21,00}{0,75}} \right] 100,00 = 22,0 \text{ об. \%}$$

Установлено, что при соотношении в исходной смеси $[O_2] : [NH_3] = 0,5 - 1,0$ в продуктах окисления аммиака всегда находится N_2 . Расход кислорода на окисление аммиака до оксида азота (II) определяется уравнением (1.1). При соотношении в исходной смеси $[O_2] : [NH_3] = 5 : 4 = 1,25$ по этой реакции максимальное содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составит:

$$\left[\frac{\frac{21,00}{1,25}}{100,00 + \frac{21,00}{1,25}} \right] 100,00 = 14,4 \text{ об. \%}$$

Однако при соотношении $[O_2] : [NH_3] = 1,25$ выход NO достаточно низок (рис. 1.8). Для увеличения выхода NO требуется избыток кислорода. Максимально возможной концентрацией аммиака в АВС в случае использования воздуха, при которой достигаются высокие выходы NO , является 11,0 - 11,5 об. % и $[O_2] : [NH_3] \approx 1,7$, причем это характерно для температур 870 - 900 °С (рис. 1.8). При более низких температурах (750 - 800 °С) содержание аммиака в АВС должно быть снижено примерно до 10 об. % ($n < 1,8$).

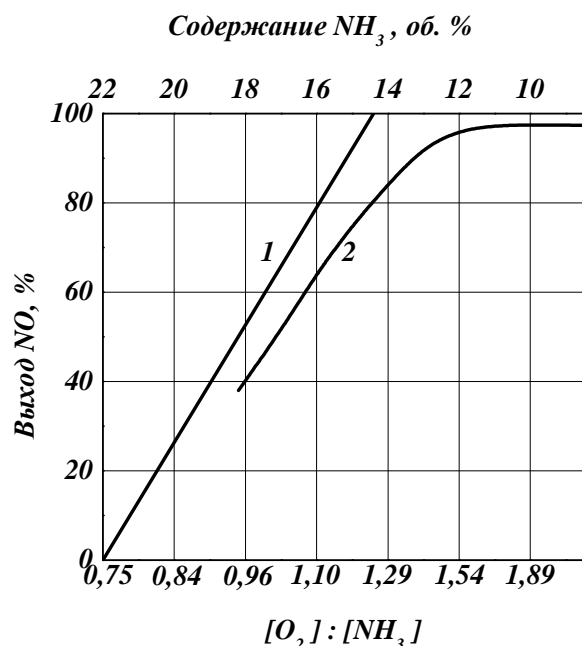
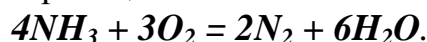
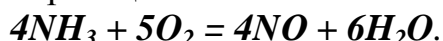


Рис. 1.8. Зависимость выхода NO от соотношения $[O_2] : [NH_3]$ в АВС: 1— теоретический выход NO ; 2— выход NO в реальных условиях при $900\text{ }^\circ\text{C}$

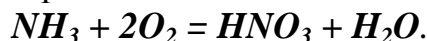
Соотношение $[O_2]:[NH_3]=0,75$ (концентрация аммиака в АВС=22,0 об.%) соответствует стехиометрии реакции:



Соотношение $[O_2]:[NH_3]=1,25$ (концентрация аммиака в АВС=14,4 об.%) соответствует стехиометрии реакции



Соотношение $[O_2]:[NH_3]=2,00$ (концентрация аммиака в АВС=9,5 об.%) соответствует стехиометрии реакции



Как видно из рисунка, резкое снижение степени конверсии наступает при соотношении $[O_2] : [NH_3]$ меньше 1,7 и содержании аммиака в аммиачно-воздушной смеси, равном 11,0 об. %. Когда соотношение $[O_2] : [NH_3]$ становится больше 2,0, степень конверсии повышается незначительно.

Таким образом, **увеличение содержания аммиака** в аммиачно-воздушной смеси и, следовательно, **уменьшение соотношения кислорода к аммиаку ($O_2 : NH_3$)** при одинаковой температуре должно приводить к **снижению выхода NO** . В связи с этим для получения высоких выходов NO необходимо примерно 30 % избыток кислорода против стехиометрического количества, что связано с необходимостью постоянного покрытия поверхности платинового катализатора кислородом.

Однако нужно иметь в виду, что **повышение содержания аммиака** в смеси вызывает соответствующее **увеличение температуры**, имеющей гораздо большее значение, чем фактор изменения соотношения $[O_2] : [NH_3]$ (рис. 1.9). При выборе температуры конверсии необходимо учитывать другой фактор, влияющий на экономические показатели процесса,— потери дорогостоящей платины, которые возрастают с повышением температуры. С учетом этого рекомендуются следующие температуры:

Давление процесса, МПа	Атмосферное	0,304-0,51	0,71-1,011
Температура, °С	780-800	850-870	880-920

Нижний и верхний пределы взрывоопасности аммиачно-воздушно-кислородных смесей при 20 °С и 0,1 МПа приведены на рис. 1.10.

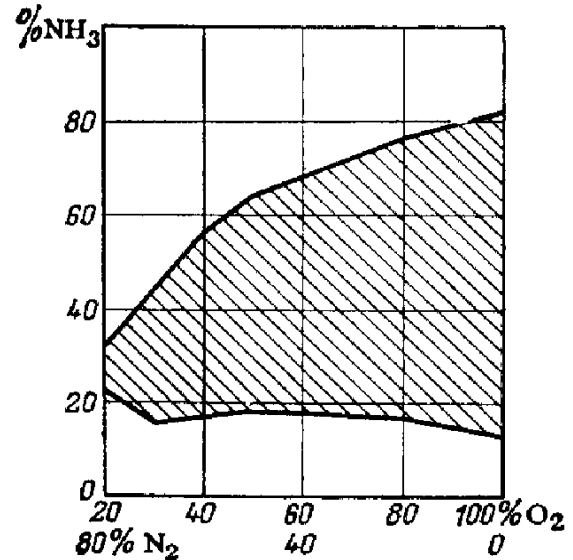
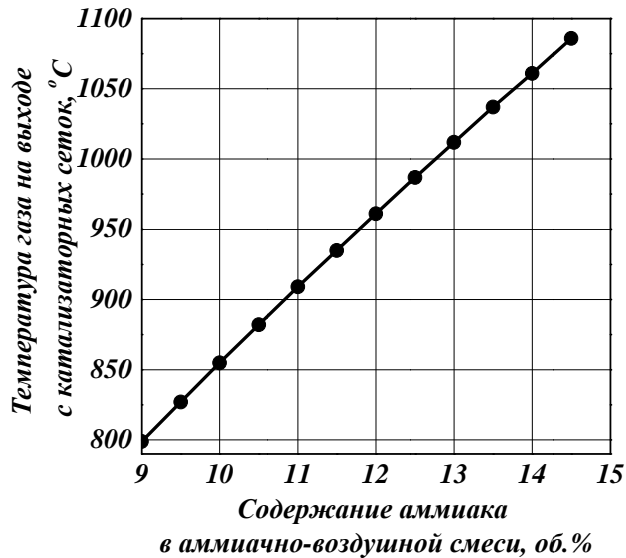


Рис. 1.9. Зависимость расчетной температуры нитрозного газа от содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси (степень окисления аммиака до NO 93,5 % (остальное количество аммиака окисляется до N₂); температура ABC, поступающей в контактный аппарат, 220 °С; теплотери отсутствуют)

Рис. 1.10. Пределы взрываемости аммиака в смесях O₂-N₂ при 20 °С и 0,1 МПа

Пределы взрываемости аммиачно-воздушных смесей зависят:

- от давления в системе;
- температуры в системе;
- наличия в ABC примесей горючих газов и водяных паров;
- размеров реактора.

С увеличением давления нижний предел взрывоопасности **аммиачно-кислородных смесей** снижается. Если при 0,1013 МПа он равен 13,5 об. %, то при 1,96 МПа (20 атм) он оставляет всего 10 об. %. Нижний предел взрывоопасности **аммиачно-воздушных смесей** в области давлений 0,1 - 2 МПа не изменяется и соответствует концентрации аммиака 15 об. %.

Скорость распространения взрыва составляет от 0,3 до 0,5 м/с. Примеси горючих газов увеличивают силу и скорость распространения взрыва. Содержание большого количества водяных паров сужает границы воспламенения аммиачных смесей. Так, аммиачно-кислородные смеси, содержащие 10 % паров воды, не взрывоопасны. С увеличением размеров реактора, в котором происхо-

дит окисление, и при повышении температуры сухой смеси газов ее пределы взрываемости расширяются. Аммиачно-воздушные и аммиачно-кислородные смеси могут взрываться от соприкосновения с пламенем, от электрических и других искр. Взрывы аммиачных смесей с воздухом или кислородом приводят к большим разрушениям, поэтому одним из важнейших параметров процесса окисления является состав газовой смеси, направляемой в контактный аппарат.

2) Влияние температуры на выход *NO*.

Температура окисления аммиака оказывает существенное влияние:

- **на выход оксида азота (II);**
- **потери дорогостоящей платины;**
- **пределы взрываемости аммиачно-воздушной смеси;**
- **проскок аммиака в нитрозные газы.**

Из всех технологических факторов температура оказывает наиболее существенное влияние на выход оксида азота (II). В большинстве случаев при повышении температуры степень конверсии возрастает, причем обычно существует оптимальная температура, при которой достигается максимальный выход *NO*. Для чистой платины эта температура составляет около 900-920 °С (рис. 1.11). Снижение степени конверсии при температурах выше 900°С чаще всего объясняют предкатализом или адсорбционными явлениями, связанными с тем, что газ на входе в слой катализатора необходимо нагревать до более высоких температур. В результате этого возможно протекание побочных реакций (1.4 - 1.8), приводящих к уменьшению выхода *NO*. Азот, обнаруженный в нитрозном газе, образуется в результате реакции, протекающей на стенках аппарата перед поступлением АВС на катализатор.

3) Влияние давления на выход *NO*.

Реакция 1.1 идет с уменьшением числа моль, поэтому согласно принципу Ле-Шателье повышение давления смещает равновесие в сторону исходных веществ. Как правило, выход оксида азота (II) при проведении процесса конверсии под давлением несколько ниже, чем в сравнимых условиях при атмосферном давлении (рис. 1.12). Можно получить высокие выходы оксида азота (II) и при больших давлениях, чем применяют сейчас в промышленности, вплоть до 3,59 МПа. Основным условием при этом является повышение температуры конверсии. Например, для получения степени конверсии на уровне 98 % под давлением 1,57 МПа необходимо повысить температуру до 980 - 1000 °С.

Повышение давления в процессе конверсии позволяет **увеличивать линейную скорость газа** и **напряженность катализатора** (количество аммиака, окисляемого на 1 м² активной поверхности сетки в единицу времени или отнесенного к 1 г катализатора в единицу времени). В свою очередь, изменение этих параметров требует **увеличения числа катализаторных сеток**. Эти три фактора взаимосвязаны и для получения высоких выходов *NO* при осуществлении процесса под давлением они должны быть тщательно подобраны.

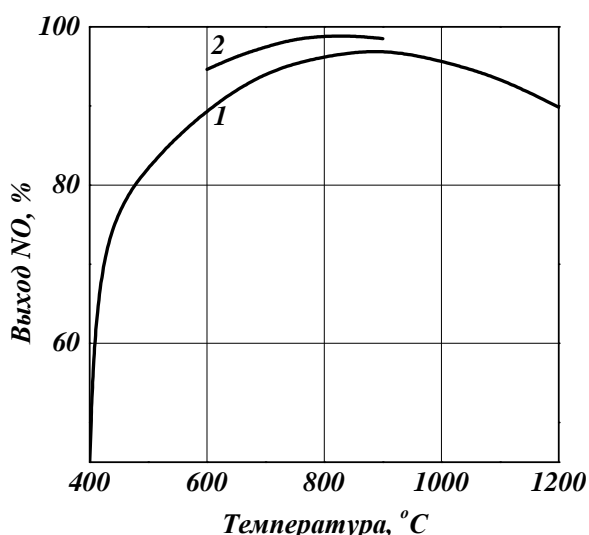


Рис. 1.11. Зависимость выхода NO от температуры. 1– одна сетка из Pt ; 2– три сетки из сплава № 5

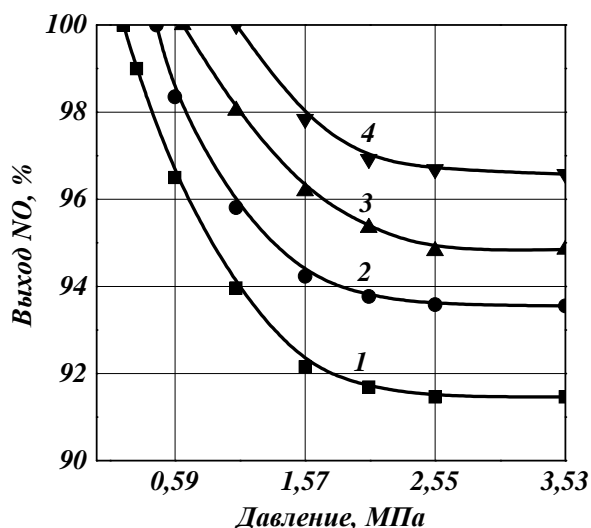


Рис. 1.12. Зависимость выхода NO от давления и температуры при оптимальном времени контактирования: 1– при 900 °C; 2– при 950 °C; 3– при 980 °C; 4– при 1010 °C

4) Влияние линейной скорости газа и нагрузки по аммиаку, приходящейся на единицу поперечного сечения сетки в 1 с ($СУН$) на выход NO .

Несомненное влияние на выход NO имеет линейная скорость газа. В условиях процесса окисления аммиака ее влияние равноценно влиянию времени контактирования вследствие одновременного протекания ряда параллельных и последовательных реакций с участием аммиака, кислорода и оксида азота (II).

Процесс окисления аммиака до оксида азота (II) сильно осложняется протеканием параллельных и последовательных побочных реакций, конечным продуктом большинства из которых является молекулярный азот. К ним относятся реакции окисления аммиака до N_2O (1.2) и до N_2 (1.3) взаимодействие оксида азота (II) с аммиаком (1.5), разложение оксида азота (II) (1.4) и термическое разложение аммиака (1.7). С практической точки зрения очень важно свести к минимуму влияние этих процессов.

Реакции (1.2) и (1.3) протекают в основном на стенках аппарата до поступления на катализатор при перегреве АВС по той или иной причине. Они также возможны при попадании загрязнений на сетки или при снижении температуры на них менее оптимальной.

Реакция разложения оксида азота (II) (1.4) может протекать сразу после появления NO в газе, но скорость этой реакции намного меньше скоростей реакций (1.1) - (1.3). Поэтому ее влияние наблюдается на участке кинетической кривой после максимума (рис. 1.13). Для существенного (до 22 %) разложения NO необходимое время контактирования в 20 - 25 раз больше, чем требуется в промышленности для окисления аммиака. Однако избыток катализаторных сеток против необходимого для обеспечения оптимального времени контактиро-

вания всегда будет приводить к снижению выхода NO .

Для протекания реакции (1.5) благоприятные условия создаются при времени контактирования меньше оптимального (участок кривой до максимума, рис. 1.13). Эта реакция более вероятна после появления NO и при наличии в газах (в пространстве между сетками) значительных концентраций аммиака. Взаимодействие NH_3 и NO сильно тормозится в присутствии кислорода. Реакция (1.5) может также протекать за катализаторными сетками при проскоке аммиака через них при большой линейной скорости газа или по другим причинам. При этом в результате быстрого охлаждения газа при температурах ниже $600^\circ C$ может протекать также реакция (1.6).

Побочная реакция (1.7) при относительно низких температурах маловероятна. При температуре выше $600^\circ C$ ее протекание возможно, хотя в этом случае предпочтительнее реакция окисления аммиака до азота (1.3), которая может идти на стенках контактного аппарата и газоходов. В любом случае протекание побочных реакций снижает выход оксида азота (II), хотя взаимодействие оксидов азота с аммиаком за катализаторными сетками ведет к уменьшению вероятности образования в дальнейшем аммонийных солей.

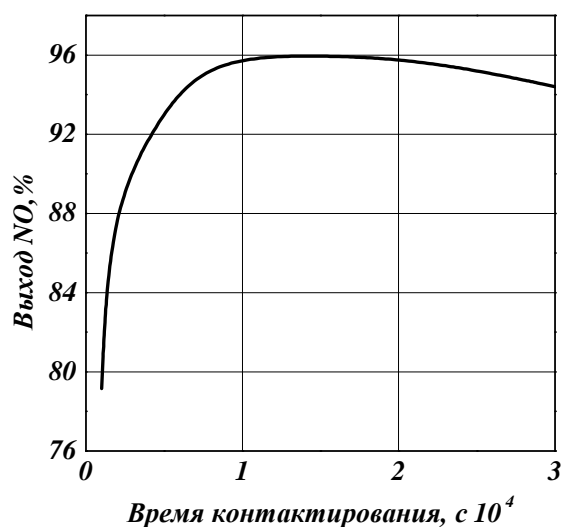


Рис. 1.13. Зависимость выхода NO от времени контактирования ($t=850^\circ C$; $P=0,44$ МПа и $w=4$ м/с)

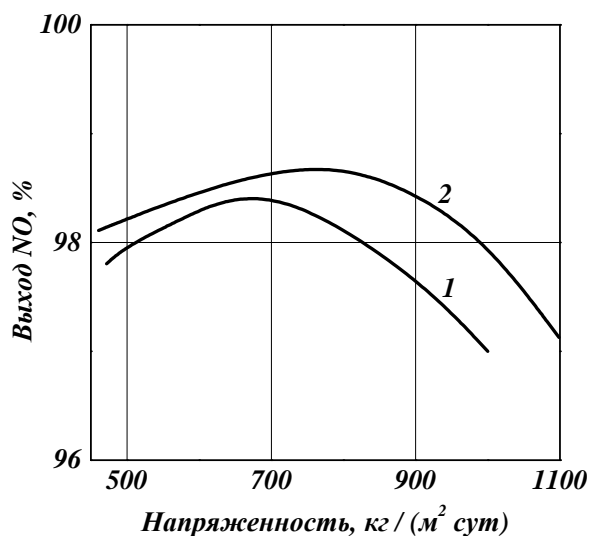


Рис. 1.14. Зависимость выхода NO от напряженности катализатора при атмосферном давлении на трех сетках из сплава № 1 при содержании 11-11,5 об. % аммиака в АВС: 1– при $800^\circ C$; 2– $860^\circ C$

Представляет интерес зависимость выхода NO от **нагрузки по аммиаку, приходящейся на единицу поперечного сечения сетки в 1 с**, выведенная на основании промышленных данных. Эта величина – так называемая секундная удельная напряженность (СУН) – объединяет два фактора: количество реагирующего аммиака и линейную скорость газа. Большинство промышленных установок работает при СУН, равной $0,06 - 0,18$ кг $NH_3/(m^2 \cdot c)$, что соответствует линейным скоростям газа в рабочих условиях $1,0 - 1,5$ м/с. Это обеспечивает

получение устойчивой степени конверсии в течение всего времени пробега на уровне 96 - 97%. При снижении линейной скорости газа или СУН одновременно уменьшаются удельные потери катализатора и увеличивается продолжительность безостановочного пробега сеток. Последний, в основном, определяется потерями массы сеток, которые резко возрастают при достижении определенного предела эксплуатации.

Время пробега сеток (в часах) может быть рассчитано по уравнению:

$$\tau = \frac{Q \cdot q \cdot n}{\theta},$$

а вложения катализатора (b , в г на 1 т HNO_3 (моногидрата), выработанной за пробег), по уравнению:

$$b = \frac{q \cdot n}{\tau \cdot Q},$$

где Q – производительность контактного аппарата, т/ч; q – масса сетки, г; n – число сеток; θ – выработка HNO_3 (100%) за пробег, т/ч с 1 г массы сеток.

Анализируя уравнения, можно видеть, что при одной и той же выработке азотной кислоты в расчете на единицу массы сеток можно значительно изменить время пробега за счет варьирования числа сеток или диаметра их нитей.

Для комбинированных схем, в которых конверсию ведут при средних давлениях и линейных скоростях газа 1,0 - 1,5 м/с, пробег обычно составляет полгода (4000 часов), вложения платиноидов 0,62 - 0,65 г/т кислоты, потери катализатора меньше 1 г/т HNO_3 . При высоких давлениях, вследствие увеличения напряженности катализатора и линейной скорости газа, время пробега ограничивается 4 мес., вложения катализатора составляют 0,72 - 0,85 г/т HNO_3 и потери в зависимости от давления до 0,15-0,20 г/т HNO_3 .

Таким образом, выход оксида азота (II) при проведении процесса окисления аммиака на платиновом катализаторе зависит практически от всех технологических факторов, из которых наибольшее влияние оказывает **температура**. Влияние давления на выход оксида азота незначительно, но с его повышением более резко проявляется влияние других факторов – напряженности, соотношения $[\text{O}_2] : [\text{NH}_3]$, предкатализа и т.д.

При соблюдении оптимальных технологических условий выход оксида азота (II) при конверсии аммиака под атмосферным давлением может достигать 99 %, в системах под давлением до 1 МПа – 96,5 - 97 %.

1.6. Механизм процессов, вызывающих потери платиноидного катализатора.

Способы снижения потерь и вложений платиноидного катализатора

Как и во всяком каталитическом процессе, при окислении аммиака платиновые металлы подвергаются воздействию реакционной среды. Это воздействие усиливается высокими температурами процесса, присутствием в газовой смеси окислителя (кислорода) и примесей, поступающих с газом и др. При этом происходит изменение структуры катализаторных сеток, в частности разрыхление их поверхностного слоя, увеличение размеров кристаллов и т. д. (рис. 1.15).

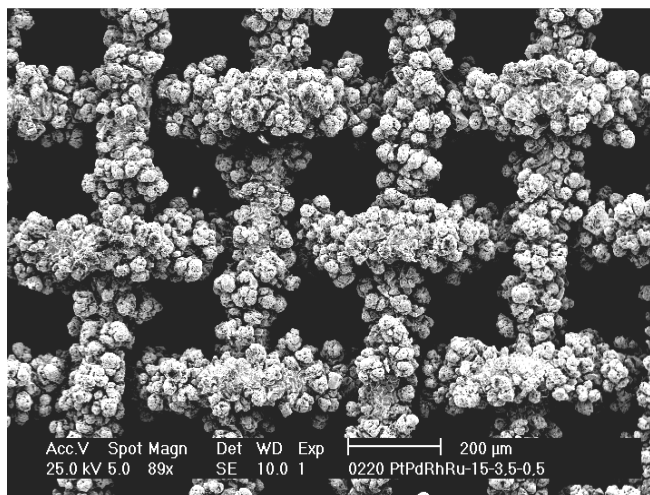


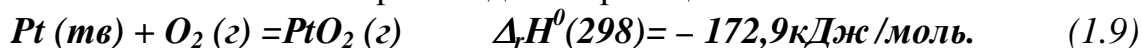
Рис. 1.15. Структура тканой катализаторной сетки после эксплуатации на агрегате УКЛ-7 в течение 2920 часов [13, 14]

Различают **прямые и удельные потери катализатора**. **Прямые потери** – это потери массы сеток за пробег (в граммах), отнесенные к массе выработанной за это время азотной кислоты (в тоннах) ($\text{г Кт} / \text{т HNO}_3 (100\%)$). **Удельные потери** – это расход катализатора (в граммах) в течение пробега, отнесенный к массе кислоты, выработанной за период эксплуатации комплекта сеток (в тоннах). Прямые потери всегда больше удельных потерь, так как какое-то количество теряемой платины улавливается различными устройствами или собирается со стенок аппаратов и газоходов. Изменение структуры катализаторных сеток при окислении аммиака может происходить вследствие:

- высоких температур;
- присутствия в газе окислителя;
- воздействия примесей, поступающих с газом.

Изменения структуры катализатора, приводят к потерям его массы и зависят как от технологических условий процесса, так и от физико-механических свойств сплава сеток. Механизм потерь платиноидного катализатора заключается в том, что при высоких температурах в кислородсодержащей среде происходит равномерное по всей поверхности окисление металлов платиновой группы. При этом, скорость этого процесса зависит от температуры в соответствии с законом Аррениуса. По устойчивости к окислению металлы этой группы располагаются в ряд: родий, платина, палладий.

Окисление платины происходит по реакции:



В объеме газа пары PtO_2 могут разлагаться:



В свою очередь, оксид платины способен к разложению:



Видимо, в результате протекания этих реакций и при последующем охлаждении газа ниже $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (за котлами-утилизаторами) в нем обнаруживается в основном металлическая платина, тогда как на улавливающих массах при температурах, близких к $800 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$, находят значительное количество PtO_2 и PtO .

Потери сеток в комплекте неравномерны. Первые по ходу газа сетки теряют в 2,5-25 раз больше металла, чем сетки, расположенные в нижней части комплекта, причем первая по ходу газа сетка теряет массы несколько меньше, чем вторая (рис. 1.16) (даны усредненные потери для трех компонентов).

Установлено также, что чем ниже линейная скорость, тем больше потери первых по ходу газа сеток (рис. 1.17). Например, при линейной скорости 3,4 м/с первые по ходу газа сетки теряют за пробег 36-38 % собственной массы, а последние всего 1-2 %. При увеличении линейной скорости газа потери сеток в комплекте начинают распределяться более равномерно: в схеме под давлением 0,716 МПа и скорости газа 4,6-5,0 м/с первые сетки теряют 16-17 % собственной массы, последние 8-9%.

Найденная закономерность заметнее проявляется при выражении потерь массы сеток в зависимости от общих потерь массы всего комплекта (рис. 1.17). Эти явления можно объяснить одновременным увеличением линейной скорости и возрастанием секундной удельной напряженности.

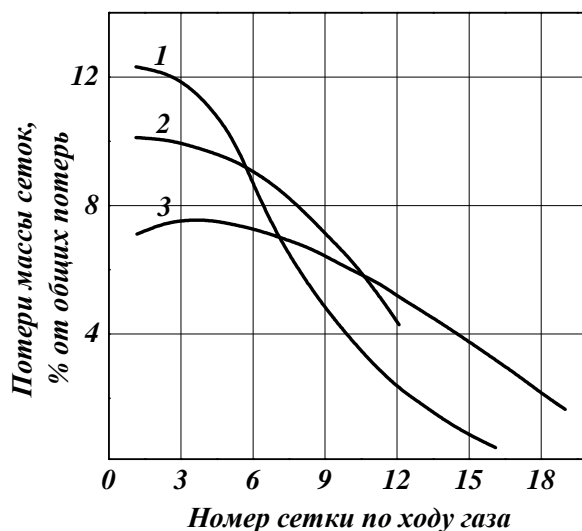
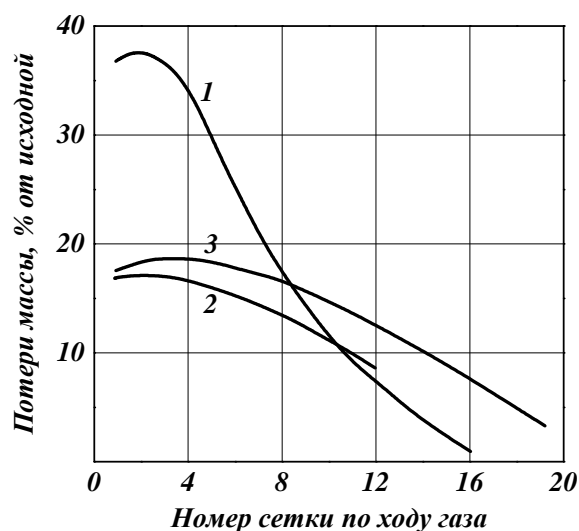


Рис. 1.16. Изменение массы сеток в зависимости от расположения их в комплекте: 1– усредненные потери трех комплектов за полупробег под давлением 0,588 МПа; 2– то же при 0,716 МПа; 3– то же при 0,785 МПа

Рис. 1.17. Зависимость потерь массы сеток от расположения в комплекте при различных условиях: 1– линейная скорость 3,3 м/с; $P=0,588$ МПа; 2– то же, 4,6 м/с; 0,716 МПа; 3– то же, 7,6 м/с; 0,785 МПа

Для **снижения потерь платиноидного катализатора** разработаны два способа его улавливания:

- **химическое связывание;**
- **механическая фильтрация.**

Первый способ улавливания осуществляется по двум направлениям:

- связыванием паров платиноидов различными металлами за счет внедрения атомов платины в кристаллическую решетку сплава с образованием твердых растворов;

- использованием оксидов некоторых металлов, устойчивых в условиях конверсии и обладающих свойством взаимодействовать с парами благородных металлов.

В условиях конверсии более всего пригодны такие металлы, как золото, палладий, серебро, их сплавы. Так, для улавливания платиноидов можно использовать сетки из сплава Pd с 20 % Au. Установив несколько сеток, можно довести улавливание катализатора до 80 %. Такие сетки практически не создают динамического сопротивления газовому потоку. **Недостатком** способа являются большие вложения золота и палладия (до 50 % от вложений Pt при степени улавливания 70 - 80 %) и значительные потери палладия (до 33 % от стоимости уловленной платины). Кроме того, сетки из сплава Au - Pd недолговечны и после 2-3 пробегов разрушаются.

Применение для улавливания платиноидов оксидов металлов (кальция; стронция и бария) основано на способности их вступать в химическое взаимодействие при высоких температурах с парами платины и ее оксидов. Степень улавливания 40 - 50 % от потерь сеток. В промышленной практике массы используют в виде гранул с развитой геометрической поверхностью диаметром 7 - 8 мм и длиной 15 - 20 мм. Их загружают в корзину из жаропрочной стали и устанавливают непосредственно за катализаторными сетками при температуре 800 - 900 °С. Содержание платиноидов (*Pt, Rh, Pd*) составляет 1,5 – 2 % и доходит до 3,5 %.

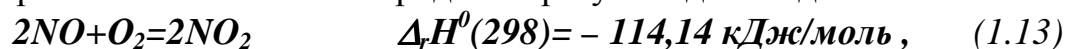
Для повышения степени улавливания разумно применять одновременно с химическим связыванием также и механическое фильтрование. В качестве фильтрующих компонентов в разное время предлагали использовать кварцевую вату, асбест, пористый фарфор, керамические металлокерамические или паролитовые фильтры, блоки из минеральной ваты, стекловолокна или волокна на основе оксида алюминия. Максимальная степень улавливания (45 – 50 % от потерь сеток). Общее содержание платиноидов в стекловолокнах также зависит от технологических факторов и колеблется в пределах от 6 до 10 %.

Механическое фильтрование следует использовать по тракту нитрозного газа в тех аппаратах, где температура нитрозного газа не превышает 350 °С и в нем обнаруживается в основном металлическая платина.

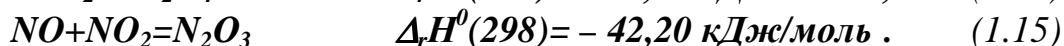
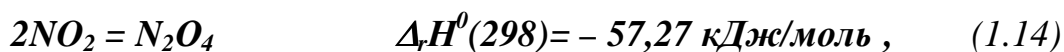
1.7. Физико-химические основы и механизм процесса окисления оксида азота (II) в производстве азотной кислоты

При каталитическом окислении аммиака образуется лишь оксид азота (II) (*NO*). Это относительно мало реакционноспособное соединение, не реагирующее с водой, поэтому для получения азотной кислоты оно должно быть окислено до оксидов высших валентностей.

При окислении *NO* кислородом образуется диоксид азота



который может полимеризоваться до N_2O_4 и взаимодействовать с *NO* с образованием оксида азота (III):



Равновесие этих реакций при низких температурах смещено вправо, поэтому в нитрозном газе в условиях избытка кислорода и при достаточном времени контактирования все оксиды азота после охлаждения могут быть превращены в оксид азота (IV) (NO_2). В реальных условиях непрерывно протекающих процессов окисления и кислотообразования равновесие не достигается, поэтому в газах присутствуют все указанные оксиды азота: NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 . Соотношение между их количествами определяется в основном температурными условиями. Равновесие реакций (1.13 - 1.15) хорошо изучено, и числовые значения констант равновесия могут быть найдены практически в любом химическом справочнике. Расчет равновесного состава газа при окислении NO в NO_2 можно провести, используя величину равновесной степени окисления x_p , которая показывает отношение количества прореагировавшего NO к его количеству в исходной смеси. Процесс окисления оксида азота (II) кислородом (уравнение 1.13) характеризуется константой равновесия, обычно выражаемой через парциальные давления компонентов:

$$K_p = \frac{P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{NO_2}^2} . \quad (1.16)$$

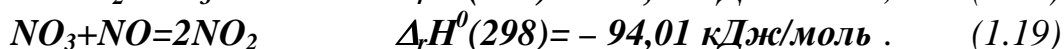
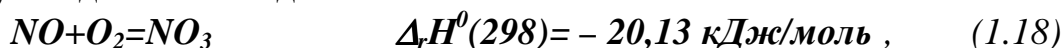
Температурная зависимость константы равновесия реакции окисления оксида азота (II) может быть вычислена с большой степенью точности по уравнению Боденштейна (для давления, выраженного в МПа):

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{NO_2}^2} = \left(-\frac{5749}{T} + 1,75 \lg T - 0,0005 T + 1,8306 \right) , \quad (1.17)$$

где T – температура нитрозного газа, K .

Реакция (1.13) протекает с уменьшением числа моль и имеет большой экзотермический эффект. Согласно правилу Ле-Шателье для повышения степени превращения и смещения равновесия в сторону продуктов эту реакцию желательно проводить при повышенных давлениях и пониженной температуре.

Особенностью реакции (1.13) является то, что скорость ее имеет отрицательный температурный градиент – она увеличивается с понижением температуры. Объяснение этому противоречащему обычным закономерностям явлению находят в двухстадийности процесса. Вначале считали, что промежуточным продуктом окисления является димер оксида азота (N_2O_2). Позднее спектрально было установлено существование соединения NO_3 в газах при окислении оксида азота (II). Большинство исследователей стало представлять процесс в целом как двухстадийный в виде:



Первая стадия протекает быстро, с повышением температуры скорость ее увеличивается, но равновесие смещается влево. Вторая стадия – медленная. Она и определяет скорость суммарного процесса. Поскольку при понижении темпе-

ратуры будет возрастать количество NO_3 , это приводит к увеличению скорости второй стадии и реакции в целом. Такой механизм позволяет объяснить отрицательный температурный градиент скорости реакции, однако в литературе отсутствуют данные о наличии NO_3 в газе в результате диссоциации NO_2 при высоких температурах, что должно было бы наблюдаться, если вторая стадия является равновесной.

Как установлено Боденштейном, окисление оксида азота (II) протекает по уравнению третьего порядка. Пренебрегая скоростью диссоциации оксида азота (IV), что вполне правомерно до температур примерно 300 °С, изменение скорости реакции (1.13) через парциальные давления можно выразить уравнением:

$$\frac{dP_{NO_2}}{d\tau} = K \cdot P_{NO}^2 \cdot P_{O_2} . \quad (1.20)$$

В интегральной форме, наиболее часто применяемой для расчетов, эта зависимость имеет вид:

$$k \cdot a^2 \cdot P_{общ}^2 \cdot \tau = \frac{\alpha}{(\gamma - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(\gamma - 1)^2} \ln \frac{\gamma(1 - \alpha)}{(\gamma - \alpha)} , \quad (1.21)$$

где k – константа скорости реакции окисления NO в NO_2 , $MPa^{-2} \cdot c^{-1}$; a – половина начальной концентрации NO , мол. доли; $P_{общ}$ – общее давление в системе, МПа; τ – время пребывания газа в окислительном объеме, с; α – степень окисления NO в NO_2 , д. е.; $\gamma = b/a$; b – начальная концентрация O_2 , мол. доли.

Константы скорости окисления NO в NO_2 кислородом
при различных температурах

$t, ^\circ C$	$k, MPa^{-2} \cdot c^{-1}$	$t, ^\circ C$	$k, MPa^{-2} \cdot c^{-1}$
0	6753,64	200	846,10
30	4170,93	240	663,46
60	2845,10	300	496,58
100	1869,51	340	422,35
140	1313,12	390	355,03

Решение уравнения (1.21) достаточно трудоемко, поэтому на практике чаще пользуются различными номограммами (рис. 1.18), уравнениями упрощенного типа или ЭВМ. При использовании уравнения Боденштейна, полученного в статических условиях, для расчета динамических систем возможны отклонения от наблюдаемых значений степени окисления. Например, при степени окисления более 90% и при температурах, близких к температуре конденсации воды из нитрозных газов.

Неоднократно для увеличения скорости реакции окисления оксида азота (II) предпринимались попытки подобрать катализаторы. Однако практического применения исследованные контакты не нашли. Причиной этого является отрицательное влияние паров воды на скорость реакции окисления оксида азота (II) при температурах ниже 100 °С и параллельно протекающие процессы образования азотной кислоты в газовой фазе.

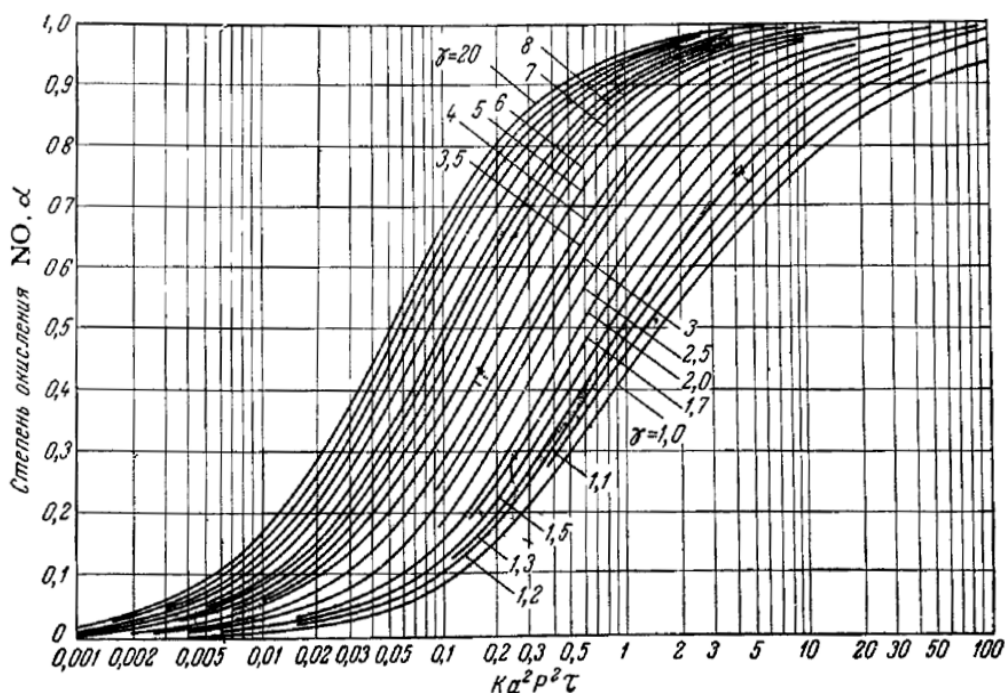


Рис. 1.18. Номограмма В.А. Каржавина для определения степени окисления оксида азота

Согласно уравнению 1.21 и рис. 1.18 степень окисления NO зависит:

- от температуры (k_p);
- общего давления в системе;
- начальных концентраций кислорода и NO ;
- времени пребывания газа в системе.

1.8. Механизм процесса образования азотной кислоты в условиях конденсации паров воды

Перед поглощением оксидов азота в абсорбционной колонне проводится подготовка нитрозных газов, заключающаяся и их охлаждении, окислении оксида азота и выделении реакционной воды. При выделении реакционной воды, которое обычно осуществляют в холодильниках-конденсаторах различных типов, протекает также процесс кислотообразования. Условия этого процесса принципиально отличаются от условий кислотообразования в абсорбционной колонне. В колонне кислота образуется в противотоке газа и жидкости. Химические процессы— взаимодействие оксидов азота с водой и окисление оксида азота (II)— протекают в различных фазах.

В холодильниках-конденсаторах процесс кислотообразования идет в условиях прямотока— по мере снижения температуры повышается концентрация кислоты и снижается содержание оксидов азота в газе. Одновременно и взаимосвязано протекают процессы конденсации паров воды, окисления соединений азота кислородом, физического растворения оксидов азота, интенсивного теплообмена и др.

Экспериментально установлено, что скорость кислотообразования при конденсации паров воды значительно выше, чем в абсорбционной колонне. Это приводит к тому, что при выделении реакционной воды в схемах под единым давлением 0,6 - 0,7 МПа в конденсаторах образуется 45 - 50 % HNO_3 , а степень

переработки оксидов азота достигает 40 - 50 %. Последнее, в свою очередь, приводит к снижению скорости кислотообразования и концентрации кислоты в абсорбционной колонне.

С достаточной степенью точности концентрация кислоты, образующейся в холодильниках-конденсаторах, может быть выражена уравнением:

$$C_{HNO_3} = \frac{\tau}{0,00123 + 0,0212 \tau} - 0,113 t, \quad (1.22)$$

где C_{HNO_3} – концентрация кислоты, мас. %; τ – время пребывания газа в холодильнике-конденсаторе, с; t – конечная температура охлаждения газа, °С.

Расчеты по данному уравнению дают хорошую сходимость с промышленными данными при давлении 0,5 - 0,6 МПа, времени пребывания газа до 1 с и охлаждении его примерно до 40 °С. При увеличении давления и охлаждении газа до 20 - 25 °С количество выделяемой влаги увеличивается и при 1,6 - 3,1 МПа достигает 95 - 98 %.

Концентрация кислоты существенно возрастает при повышении давления примерно до 1,5 МПа; последующее увеличение давления незначительно влияет на концентрацию конденсата. Это подтверждает мнение о том, что стадией, лимитирующей скорость процесса кислотообразования в данных условиях, является не окисление оксида азота (II). Увеличение содержания кислорода в пределах от 2,5 до 6,0% по отношению к выхлопному газу (путем ввода дополнительного количества воздуха перед конденсатором) не оказывает влияния на концентрацию кислоты и степень переработки оксидов азота. Однако при соотношении $[O_2] : [NH_3] < 1,5$ в аммиачно-воздушной смеси концентрация кислоты и степень переработки оксидов азота зависят от содержания кислорода в нитрозных газах – чем его меньше, тем ниже степень превращения оксидов азота при прочих равных условиях. Значительное влияние оказывает парциальное давление оксидов азота и соотношение $[NO_x] : [H_2O]$ в газе перед конденсацией.

На основе результатов исследований на крупной опытно-промышленной установке была выведена эмпирическая зависимость концентрации кислоты от некоторых параметров процесса:

$$C_{HNO_3} = A + 19,5 P_{NO_x} - 12,31 e^{-0,065 \cdot \tau} - 0,0062 t^{1,806}, \quad (1.23)$$

где C_{HNO_3} – концентрация кислоты, мас. %; P_{NO_x} – парциальное давление оксидов азота до начала конденсации, МПа; τ – время пребывания газа в конденсаторе, с; t – конечная температура охлаждения газа, °С.

Величина A является функцией соотношения $[NO_x] : [H_2O] = n$ и изменяется следующим образом:

n	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	2,0
A	45,0	49,0	52,0	54,2	56,3	58,2	59,4	60,4	61,4	62,0	63,0

Расчеты по уравнению (1.23) дают хорошую сходимость с экспериментальными данными в интервале парциальных давлений оксидов азота от $1,33 \cdot 10^{-2}$ до $9,33 \cdot 10^{-2}$ МПа, при соотношении $[NO_x] : [H_2O] = 0,3 - 2,0$; времени пребывания газа в конденсаторе от 2 до 100 с и конечной температуре охлажде-

ния газа от 10 до 100 °С. Степень окисления оксида азота (II) должна быть выше 50 %, отношение поверхности конденсатора к его объему в пределах от 40 до 200 м⁻¹.

1.9. Физико-химические основы процесса абсорбции оксидов азота водой при получении азотной кислоты

Процессы образования азотной кислоты в промышленной практике протекают как при поглощении оксидов азота водой, так и в условиях конденсации паров реакционной воды из нитрозных газов при их охлаждении. Присутствующие в нитрозных газах контактного окисления аммиака ди-, три- и тетроксиды азота (NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4) способны взаимодействовать с водой. Так, триоксид образует с водой азотистую кислоту, а тетроксид – азотистую и азотную кислоты:



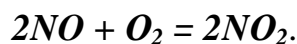
Азотистая кислота – неустойчивое соединение и в растворах азотной кислоты разлагается:



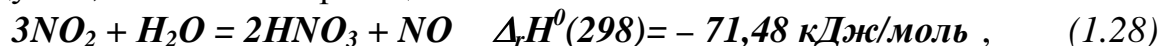
Суммарный процесс разложения с учетом протекания обратимых реакций (1.25) и (1.26) можно записать в виде:



Образующийся оксид азота NO в растворах примерно до 60 % азотной кислоты частично окисляется в жидкой фазе до NO_2 , а в основном – в газовой фазе, после выделения из раствора:



В общем виде процесс образования 55 - 60% HNO_3 , протекающий при поглощении оксидов азота из нитрозных газов, полученных конверсией аммиака воздухом, описывается реакциями:



Возможность образования азотной кислоты путем поглощения оксида азота (III) или эквимолекулярной смеси $NO+NO_2$ доказана бесспорно, в случае же четырехвалентного азота единое мнение отсутствует. Ряд авторов полагает, что основным реагирующим компонентом является диоксид азота, другие склонны считать, что реакция взаимодействия оксидов азота с водой протекает через N_2O_4 . Поскольку скорость достижения равновесия полимеризации диоксида азота очень велика, для практических условий не имеет значения, идет процесс через NO_2 или через N_2O_4 , так как количество образующейся кислоты одинаково. Следовательно, этот вопрос представляет скорее научный, чем практический интерес.

Приведенный механизм образования азотной кислоты путем поглощения оксидов азота ее водным раствором принят большинством исследователей. Считается, что он бесспорен при получении кислоты концентрацией приблизи-

тельно до 60% HNO_3 . При образовании кислоты более высокой концентрации все большую роль начинают играть процессы гидратации, сольватации и ионизации молекул в растворе. Так, установлено, что взаимодействие оксида азота (IV) с водой в жидкой фазе протекает по реакции:



В этом случае одновременно с азотной кислотой образуется эквивалентное по связанному азоту количество триоксида азота. В данном случае не утверждается, что эта реакция является первичным актом взаимодействия N_2O_4 и H_2O . Наоборот, есть основания считать, что вначале идет реакция (1.25). Однако разложение азотистой кислоты протекает не по реакции (1.27), а с образованием азотистого ангидрида и воды:



или азотной кислоты и N_2O_3 :



В любом случае суммарной реакцией является реакция (1.31), которая и определяет состояние равновесия в растворе. Влияние реакции (1.31) на процесс кислотообразования начинает проявляться только при достижении определенного содержания молекул недиссоциированной HNO_3 в растворе (около 56 - 60 % HNO_3). Присутствие N_2O_3 в растворе в процессе кислотообразования подтверждено инструментальными методами анализа. В соответствии с этим предложено учитывать влияние реакции (1.31) в жидкой фазе на равновесие и скорость кислотообразования азотной кислоты.

1.10. Влияние технологических факторов на скорость взаимодействия оксидов азота с водой и концентрацию продукционной кислоты

Процесс кислотообразования, как показано выше, является сложным и состоит из ряда простых процессов. По этой причине его зависимость от технологических факторов весьма многообразна. В частности, на его протекание оказывают влияние:

- температура;
- давление;
- концентрация абсорбирующей кислоты и поглощаемых оксидов азота;
- степень окисленности оксидов азота;
- линейной скорости газа;
- конструкция тарелок колонны и гидродинамика процесса в целом;
- соотношение поверхности контакта фаз и реакционного объема.

1) Влияние температуры на абсорбцию оксидов азота

Обычно в промышленной практике переработку оксидов азота ведут при температурах в интервале 20 – 40 °С, причем при повышении температуры в этих пределах скорость абсорбции уменьшается примерно на 30 % (табл. 1.1). Степень превращения оксидов азота в HNO_3 при понижении температуры возрастает приблизительно на 20 %. Приведенные данные получены при использо-

вании нитрозного газа, содержащего 4,2 % NO_x , со степенью окисленности 88 – 91 %, раствора 25,3 % HNO_3 , при линейной скорости газа 0,3 м/с и давлении 1,5 МПа. Снижение скорости превращения оксидов азота в HNO_3 и скорости абсорбции при повышении температуры объясняется снижением движущей силы процесса из-за увеличения равновесного давления оксидов азота над кислотой.

Таблица 1.1

Влияние температуры на абсорбцию оксидов азота

Показатели	Температура, °С				
	14	20	23	35	48
Степень превращения NO_x , %	35,4	33,7	33,0	32,8	29,6
Скорость абсорбции, кг/(м ² ·ч)	627,7	594,1	584,0	461,0	386,2
Коэффициент скорости абсорбции, кг/(м ² ·ч·МПа)	13634	12644	12359	9565	8209

2) Влияние давления на абсорбцию оксидов азота

Влияние давления на процесс поглощения оксидов азота весьма значительно, особенно оно велико при высоких степенях окисления NO_x . Это подтверждают данные, полученные для нитрозного газа, содержащего 8 % NO_x , со степенью окисленности 90 % при 35 °С (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Влияние давления на степень поглощения оксидов азота

Давление, МПа	Степень поглощения, %			Давление, МПа	Степень поглощения, %		
	47 % HNO_3	55 % HNO_3	70 % HNO_3		47 % HNO_3	55 % HNO_3	70 % HNO_3
0,1013	37,5	0	0	1,57	83,4	58,8	4,9
0,343	64,2	31,5	0	1,96	85,4	64,0	8,3
0,785	76,2	49,2	0	3,92	89,7	72,5	20,5

3) Влияние концентрации абсорбирующей кислоты на абсорбцию оксидов азота

Степень поглощения оксидов азота существенно изменяется в зависимости от концентрации кислоты, используемой для поглощения. Чем выше концентрация кислоты, тем ниже степень поглощения. Причем до концентрации примерно 45 мас. % HNO_3 это влияние незначительно, в интервале концентраций от 46 до 49 мас. % повышение концентрации на 1 % снижает степень поглощения на 0,3 %; при концентрации выше 50 мас. % процесс резко замедляется и для его интенсификации требуется воздействие других факторов, например повышение давления, нитрозности газа и т. д. При поглощении оксидов азота кислотой, концентрация которой выше 55 - 56 мас. %, решающее влияние на степень поглощения оксидов азота и концентрацию кислоты начинает оказывать степень окисления оксида (II).

Повышение концентрации кислоты более 56 мас. % приводит к тому, что при поглощении оксидов азота будет происходить их частичное растворение. В связи с этим при сохранении указанных закономерностей скорость абсорбции и

количество реально образующейся HNO_3 при повышении температуры будут несколько ниже. Так, при получении 65 – 70 % HNO_3 максимальная скорость образования наблюдалась при 20 - 22 °С. При дальнейшем понижении температуры отмечалось значительное увеличение содержания N_2O_4 в растворе.

4) Влияние концентрации поглощаемых оксидов азота на степень абсорбции

Изучение влияния концентрации поглощаемых оксидов азота на степень абсорбции проводилось при давлении 0,49 МПа, температуре 35 °С и степени окисленности 8 - 90 %. Установлено, что при снижении концентрации оксидов азота от 8 до 2 об. % степень поглощения уменьшается от 40 до 31,5 % (рис. 1.19, кривая 1), а скорость абсорбции от 1300 до 259 кг $\text{HNO}_3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

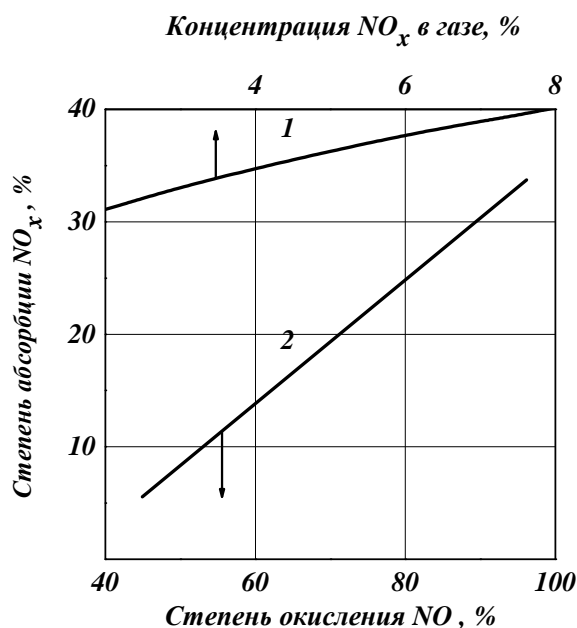


Рис. 1.19. Зависимость степени абсорбции NO_x от содержания их в газе и степени окисления NO при $P=0,49$ МПа и 35 °С

5) Влияние степени окисленности оксидов азота на степень абсорбции

Окисленность оксида азота (II) в газе оказывает значительное влияние на переработку оксидов азота в кислоту. Как видно из рис. 1.19 (кривая 2), степень поглощения оксидов азота возрастает от 10 до 33 %, если в условиях, приведенных выше, окисленность нитрозного газа, содержащего 4,5 об. % NO_x , увеличить с 50 до 92 %. Это можно также объяснить увеличением движущей силы процесса.

б) Влияние линейной скорости газа на абсорбцию оксидов азота

Влияние линейной скорости газа изучено при 35 °С на ситчатой тарелке с диаметром отверстий 1 мм и площадью свободного сечения 3 %. Концентрация оксидов азота изменялась в пределах от 1,4 до 7,8 %, окисленность газовой смеси – от 75 до 92 %, концентрация кислоты от 1,8 до 64,3 мас. % В табл. 1.3 приведены данные, полученные при этих условиях.

С повышением линейной скорости газа степень поглощения NO_x несколько снижается, а скорость и коэффициент абсорбции довольно значительно

возрастают. Это подтверждает тот факт, что процесс поглощения оксидов азота растворами кислоты определяется диффузией NO_x через поверхность раздела фаз газ - жидкость.

Таблица 1.3

Влияние скорости газа на абсорбцию оксидов азота

Показатели	Линейная скорость, м/с		
	0,25	0,30	0,38
Степень поглощения NO_x , %	28,9	27,9	26,6
Скорость абсорбции, кг $\text{HNO}_3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	486	505	547
Коэффициент скорости абсорбции, кг $\text{HNO}_3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа})$	8668	9687	11115

7) Влияние конструкции тарелок колонны и гидродинамики процесса, соотношения поверхности контакта фаз и реакционного объема на абсорбцию оксидов азота

Эффективность переработки оксидов азота в азотную кислоту во многом зависит также от конструктивного оформления процесса, его газогидродинамических параметров. Существенное влияние на показатели процесса оказывают высота перелива, диаметр отверстий тарелки и площадь ее свободного сечения. Так, с увеличением высоты перелива возрастает слой пены, увеличивается поверхность контакта фаз жидкость - газ и, как следствие, повышается степень переработки оксидов азота. Например, при увеличении высоты перелива от 50 до 150 мм (для указанных выше условий абсорбции) степень переработки оксидов азота в кислоту на одной тарелке возрастает с 27 до 32 %.

Степень поглощения оксидов азота повышается также при уменьшении диаметра отверстий тарелки при прочих равных условиях. Степень этого увеличения зависит от технологических условий (концентрации кислорода, оксидов азота, скорости газа и т. д.) и находится в пределах 10 – 20 %. Этот факт также связан с изменением поверхности контакта фаз жидкость - газ, что вызвано уменьшением размеров пузырьков газа при увеличении их общей поверхности и высоты слоя пены. По этой же причине снижается степень переработки с ростом площади свободного сечения тарелки с 3 до 6 %.

Следует отметить, что изменение всех трех указанных факторов приводит к изменению гидравлического сопротивления тарелки, являющегося также одним из важнейших факторов процесса в целом.

Скорость установления равновесия при образовании азотной кислоты во много раз больше скорости достижения равновесной концентрации диоксида азота при окислении оксида азота (II) кислородом. Это позволяет рассчитать процесс кислотообразования в колонне по времени, необходимому для окисления оксида азота (II) и степени поглощения оксидов азота в соответствии с равновесием реакции (1.28). Точность такого расчета можно значительно повысить, если ввести коэффициент, характеризующий степень достижения равновесия между газами и кислотой. Этот коэффициент S (или КПД ситчатых тарелок при поглощении оксидов азота) зависит от тех же факторов, что и степень абсорбции оксидов. Его значение практически во всем интервале применяемых

в промышленности параметров можно определить по уравнению:

$$C = \frac{12,369 P^{0,15} \cdot C_{NO_x}^{0,1} \cdot \alpha^{0,4} \cdot H^{0,15} \cdot C_{HNO_3}^{0,1}}{W^{0,26} \cdot d^{0,15} \cdot S^{0,13} \cdot T^{0,87}}, \quad (1.34)$$

где P – давление газа, МПа; C_{NO_x} – содержание оксидов азота в нитрозном газе, об. %; α – степень окисления NO , доли единицы; H – высота перелива жидкости на тарелке, м; C_{HNO_3} – концентрация HNO_3 , мас. %; W – скорость газа в полном сечении, м/с; d – диаметр отверстий ситчатой тарелки, м; S – площадь свободного сечения ситчатой тарелки, доли единицы; T – температура кислоты, К; 12,369– коэффициент A , учитывающий изменение содержания оксидов азота. При содержании оксидов азота больше 1,3 % коэффициент A сохраняется постоянным, при снижении содержания примерно до 0,25 % значение коэффициента изменяется по прямолинейному закону от 12,369 до 15,585.

1.11. Физико-химические основы и сравнительная характеристика способов очистки выхлопных газов от оксидов азота

Для обоснования необходимости введения в технологическую схему стадии очистки выхлопных газов следует выполнить оценку экологической опасности выброса в атмосферу. Расчет предельно допустимого выброса (ПДВ) для одиночного источника с круглым устьем начинают с определения степени нагретости выброса по величине ΔT :

$$\Delta t = t_2 - t_{o.c}, \quad (1.35)$$

где t_2 – температура выхлопных газов, выбрасываемых в атмосферу, °С; $t_{o.c}$ – температура атмосферного воздуха, °С (определяется как средняя максимальная температура наружного воздуха наиболее жаркого месяца года).

Если $\Delta t > 0$ – выброс горячий.

Далее рассчитывается значение вспомогательного параметра f :

$$f = 1000 \frac{\omega_0^2 \cdot D}{H^2 \cdot \Delta t}, \quad (1.36)$$

где ω_0 – средняя скорость выхода смеси из устья источника, м/с.

$$\omega_0 = V_1 \frac{4}{\pi \cdot D^2}, \quad (1.37)$$

где D – диаметр устья источника выброса, м ; H – высота источника выброса, м; V_1 – объемная скорость выхода газовойоздушной смеси из источника выброса, м³/с.

Для нагретого выброса при $\Delta t > 0$ и $f < 100$ значение ПДВ рассчитывается по формуле:

$$ПДВ = \frac{(ПДК_{м.р} - c_{\phi})H^2}{A \cdot F \cdot m \cdot n \cdot \eta} \sqrt[3]{V_1 \cdot \Delta t} \text{ г/с}. \quad (1.38)$$

Если $\Delta t \leq 0$ – выброс холодный, значение ПДВ рассчитывается по формуле:

$$ПДВ = \frac{(ПДК_{м.р} - c_{\phi})H^{4/3} \cdot 8 \cdot V_1}{A \cdot F \cdot n \cdot \eta \cdot D} \text{ г/с}, \quad (1.39)$$

где $ПДК_{м.р}$ – предельно допустимая концентрация вещества максимально разо-

- вая для воздуха населенных мест, мг/м³;
- c_{ϕ} – фоновая концентрация вещества в атмосферном воздухе (при отсутствии данных $c_{\phi} = 0,3 ПДК_{м.р}$), мг/м³;
- A – коэффициент, зависящий от температурной стратификации атмосферы, его значение принимается равным: 250– для районов Средней Азии южнее 40° с.ш., Бурятской и Читинской областей; 200– для Европейской территории РФ, для районов РФ южнее 50°С с.ш., для районов Нижнего Поволжья, Кавказа, Дальнего Востока и остальной территории Сибири и Средней Азии; 180– для Европейской территории РФ и Урала от 50 до 52° с.ш. за исключением попадающих в эту зону перечисленных выше районов; 140– для Московской, Тульской, Рязанской, Владимирской, Калужской, Ивановской областей.
- F – безразмерный коэффициент, учитывающий скорость оседания вредных веществ в атмосферном воздухе, $F=1$ для газов и паров, $F=3$ для пылей;
- η – безразмерный коэффициент, учитывающий влияние рельефа местности, для ровной и слабопересеченной местности с перепадом высот менее 50 м на 1 км $\eta = 1$;
- n и m – безразмерные коэффициенты, учитывающие условия выхода газо-, паро-, пылевоздушной смеси из устья источника выброса.

Для расчета коэффициента n необходимо определить значение вспомогательного параметра V_m для горячего выброса и V_m' для холодного выброса:

$$V_m = 0,65 \sqrt[3]{\frac{V_l \cdot \Delta t}{H}}, \quad (1.40)$$

$$V_m' = \frac{1,3w_0 \cdot D}{H}. \quad (1.41)$$

Коэффициент n для нагретого выброса рассчитывается по формулам:

при $V_m < 0,5$ $n = 4,4 V_m$; (1.42)

$0,5 \leq V_m < 2,0$ $n = 0,532V_m^2 - 2,13 V_m + 3,13$; (1.43)

$V_m \geq 2,0$ $n = 1$. (1.44)

Для определения коэффициента n для холодного выброса используют те же формулы, что и для нагретого, заменяя значение V_m на V_m' . Значение коэффициента m рассчитывается только для горячего выброса по формуле:

при $f \geq 100$ $m = \frac{1,47}{3\sqrt{f}}$; (1.45)

при $f < 100$ $m = \frac{1}{0,67 + 0,1\sqrt{f} + 0,34\sqrt[3]{f}}$. (1.46)

После расчетов проводится сравнение массы фактического выброса каждого загрязняющего вещества M_{ϕ} , г/с с соответствующим значением ПДВ, г/с.

Если $M_{\phi} \leq ПДВ$ – выброс экологически условно безопасен.

Если $M_{\phi} > ПДВ$ – выброс экологически опасен, необходимо предусмотреть мероприятия по его снижению. Для этого рассчитывается необходимая степень очистки:

$$x = [(M_{\phi} - ПДВ) 100] / M_{\phi} \% \quad (1.47)$$

В связи с высокой токсичностью оксидов азота содержание их в воздухе весьма жестко ограничено. Известно несколько направлений снижения их концентрации в выхлопных газах.

Первое– наиболее естественное направление– улучшение процесса кислотной абсорбции за счет повышения давления в процессе абсорбции, применения искусственного холода и увеличения абсорбционных объемов.

Второе– очистка выхлопных газов от оксидов азота после водной абсорбции в основном производстве, на дополнительной установке, где предусматривается полезное улавливание оксидов азота (щелочная абсорбция и др.).

Третье направление– снижение концентрации оксидов азота в выбрасываемых в атмосферу газах за счет предварительного разбавления их воздухом (что не уменьшает абсолютной величины выбросов).

Четвертое направление– выжигание оксидов азота на катализаторе с помощью горючих газов. В отличие от первого и второго способов очистки в данном случае оксиды азота не улавливаются, а разрушаются, восстанавливаясь до элементарного азота. Себестоимость этого способа очистки зависит от стоимости катализатора и газа-восстановителя, механической прочности катализатора, сочетания узла каталитической очистки выхлопных газов с аппаратурой основного производства и аппаратурного оформления самого узла каталитической очистки.

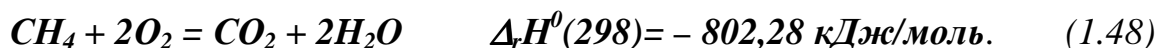
Методом, освоенным в промышленности, для очистки выхлопных газов в производстве азотной кислоты от оксидов азота является их восстановление до молекулярного азота с помощью различных восстановителей.

Высокотемпературное восстановление оксидов азота

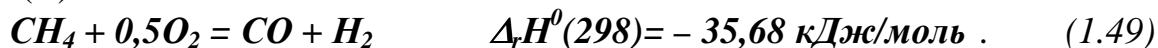
При высоких температурах, изменяющихся в зависимости от применяемого катализатора и газа-восстановителя, оксиды азота восстанавливаются до молекулярного азота. Другими продуктами реакции могут быть вода и диоксид углерода. До поступления на катализатор смесь выхлопного газа, содержащего оксиды азота, и введенного в него газа-восстановителя должна быть подогрета до температуры начала гетерогенной реакции. Подогрев газа можно осуществлять либо за счет тепла нитрозных газов, либо прямым сжиганием горючих газов. Температура подогрева определяется в основном характером газа-восстановителя, составом катализатора и в промышленных схемах изменяется в пределах от 250 до 550 °С. В качестве газа-восстановителя может применяться природный газ, аммиак, водород, оксид углерода и другие восстановители. В зависимости от применяемого восстановителя изменяются технологические условия процесса, катализатор и температурный режим. Наиболее низкая температура начала реакции характерна для катализаторов, содержащих металл платиновой группы, при восстановлении водородом.

Процесс восстановления оксидов азота горючими газами протекает в среде, практически не содержащей кислорода. Поэтому первой стадией высокотемпературной каталитической очистки является «выжигание» кислорода, ко-

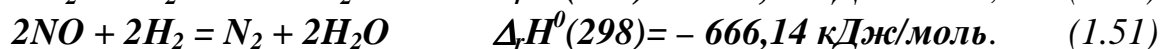
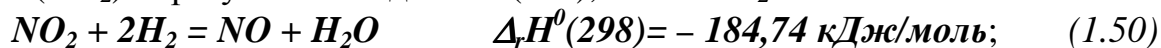
торое сопровождается повышением температуры газовой среды. В случае применения природного газа в качестве восстановителя горение протекает по реакции:



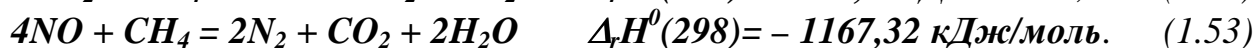
При неполном сгорании метана могут образоваться водород и оксид углерода (II):



Все три восстановителя реагируют на катализаторе с оксидами азота, восстанавливая их до азота. Причем на первой стадии восстановления из диоксида азота (NO_2) образуется оксид азота (NO), а затем N_2 :



Аналогично реагируют диоксид азота и метан:



Образовавшиеся по реакции (1.49) H_2 и CO при наличии кислорода реагируют с ним, образуя соответственно пары воды и диоксид углерода. Таким образом, конечными продуктами очистки во всех случаях являются нетоксичные вещества – азот, водяной пар, диоксид углерода. Так как содержание оксидов азота в выхлопных газах обычно ниже 0,11 об. %, расход горючих газов для собственно процесса восстановления невелик. Фактически он определяется содержанием кислорода в выхлопном газе.

В соответствии с реакцией (1.49) отношение $[\text{CH}_4] : [\text{O}_2]$ составляет 0,5. Однако поскольку для поддержания восстановительной среды и протекания реакций восстановления необходим дополнительный метан, отношение $[\text{CH}_4] : [\text{O}_2]$ обычно поддерживают на уровне 0,55-0,56. Большой избыток метана приводит к появлению токсичного оксида углерода в газе после очистки.

В качестве **катализаторов** высокотемпературного восстановления используют различные металлы, чаще всего нанесенные на разнообразные носители. Указывается на возможность применения платины, палладия, родия, рутения, никеля, меди, хрома, железа, никель-хромовых, медь-хромовых, цинк-хромовых и других материалов. Формы носителей также разнообразны. Используются как таблетированные, так и формованные катализаторы. Есть сообщения о применении катализаторов в виде сот и лент. Выбранный катализатор и носитель в конечном итоге определяют технологические условия процесса – температуру зажигания и восстановления, скорость газа, пробег катализатора и т. д. Однако процесс высокотемпературной каталитической очистки во всех случаях вписывается в технологическую схему производства азотной кислоты и позволяет замкнуть энергетический баланс агрегата.

Для высокотемпературного восстановления оксидов азота наиболее широкое применение нашли наносные палладиевые катализаторы марки АПК-2, представляющие собой таблетированный оксид алюминия, на который наносят 2 мас. % палладия. В качестве восстановителя используется природный газ.

Процесс восстановления протекает при 400 - 800 °С. Для достижения остаточной– концентрации оксидов азота 0,002 - 0,008 об. % в процессе восстановления поддерживают примерно 10% избыток природного газа против стехиометрического. В качестве второго слоя в каталитической системе используют Al₂O₃, что позволяет снизить расход палладия. Срок службы катализатора АПК-2 в таких условиях составляет 3 года; потери палладия 3–5% в год. В течение этого времени содержание оксидов азота в очищенном газе повышается от 0,002–0,003 до 0,008–0,01 об. % NO_x при начальном содержании их в очищаемом– порядка 0,11 об. %.

Высокотемпературная очистка имеет и определенные недостатки. Так, вследствие выделения большого количества тепла при выжигании кислорода его содержание в выхлопных газах ограничивают 2,5 - 3,0 об. %, значителен расход природного газа, необходимы затраты на утилизацию тепла. В связи с этим был разработан и применяется в различных производствах (в том числе и в производствах азотной кислоты) способ селективного (низкотемпературного) каталитического восстановления оксидов азота.

Селективная (низкотемпературная) каталитическая очистка

Особенностью процесса является взаимодействие используемого восстановителя только с оксидами азота. Таким реагентом, применяемым в промышленной практике, является аммиак. Процесс восстановления оксидов азота протекает в основном до молекулярного азота по реакциям (1.54) и (1.55). Его осуществляют при температурах 200 - 350 °С.



В качестве катализаторов селективного восстановления оксидов азота было испытано большое число оксидов металлов. Каталитическая активность образцов при 200 - 350 °С и скорости газа 10000 ч⁻¹ убывает в последовательности: Pt > MnO₂ > V₂O₅ > CuO > Fe₂O₃ > Cr₂O₃ > Co₂O₃ > MoO₃ > NiO > WO₃ > Ag₂O > ZnO > Bi₂O₃ > Al₂O₃ > SiO₂ > PbO. В процессе применяют алюмованадиевый катализатор типа АВК-10. На этом катализаторе в лабораторных условиях (C_{NOx}=0,08 - 0,1 об. %; C_{O2}= 4 об. %; C_{H2O}= 3 об. %; P= 0,101 МПа) при температурах 240 - 280 °С степень восстановления оксидов азота близка к 100% (рис. 1.20).

В промышленных условиях при объемной скорости до 15 тыс. ч⁻¹, линейной– до 1м/с и соотношении [NH₃] : [NO_x] = (1,1 - 1,15) : 1 степень восстановления составляет 98 - 98,5%. Время пробега катализатора в промышленных условиях– 3 года. За этот период степень очистки снижается до 96%, а остаточное содержание оксидов азота возрастает от 0,002 - 0,003 до 0,005 об. %. Содержание аммиака в очищенных газах– менее 0,01 об. %. Его содержание в исходной смеси на 30% превышает стехиометрически необходимое количество по реакциям (1.54) и (1.55) с учетом степени окисленности оксида азота. В этих условиях расход аммиака составляет 2,5 - 3,0 кг/т HNO₃, т. е. на каждую десятую долю процента оксидов азота в исходном газе.

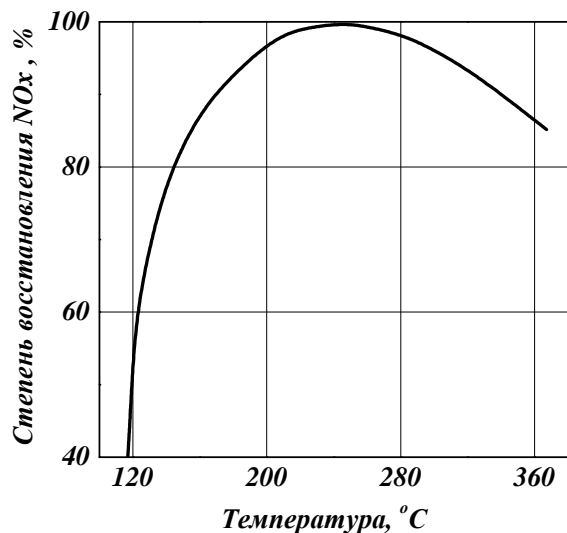


Рис. 1.20. Зависимость степени восстановления NO_x аммиаком от температуры на катализаторе АВК-10

Основными недостатками этого вида очистки являются необходимость дозирования в газ после абсорбционных колонн небольших количеств аммиака с обеспечением равномерного распределения его по потоку газа и возможность образования после очистки нитрит-нитратов аммония. Для исключения последнего поддерживают температуру газов, выбрасываемых в атмосферу (после рекуперационных турбин), выше 180 - 200 °C.

Глава 2. Технологические схемы производства азотной кислоты

2.1. Описание технологического процесса и схемы УКЛ-7

Технологический процесс получения неконцентрированной азотной кислоты по схеме унифицированной комплексной линии УКЛ-7 под давлением 0,716 МПа (рис. 2.1.) состоит из следующих стадий:

- подготовка и сжатие воздуха;
- подготовка газообразного аммиака;
- подготовка аммиачно-воздушной смеси;
- конверсия аммиака;
- охлаждение нитрозного газа с утилизацией тепла;
- абсорбция оксидов азота;
- каталитическая очистка выхлопных газов от остаточных оксидов азота;
- рекуперация энергии очищенного выхлопного газа;
- хранение и выдача продукционной кислоты.

Условные изображения трубопроводов на технологической схеме производства неконцентрированной азотной кислоты УКЛ-7 (рис. 2.1): *АЖ*– аммиак жидкий; *АГ*– аммиак газообразный; *В*– воздух; *АВС*– аммиачно-воздушная смесь; *АзВС*– азотоводородная смесь; *НГ*– нитрозный газ; *КА*– кислота азотная; *ПГ*– природный газ; *ГВН*– газ выхлопной нитрозный; *ГВО*– газ выхлопной очищенный; *ВО*– вода обратная (подача); *ВОО*– вода обратная (возврат); *ПН*– пар насыщенный; *ПП*– пар перегретый; *К*– конденсат; *ВП*– вода питательная; *ТГ*– топочные газы.

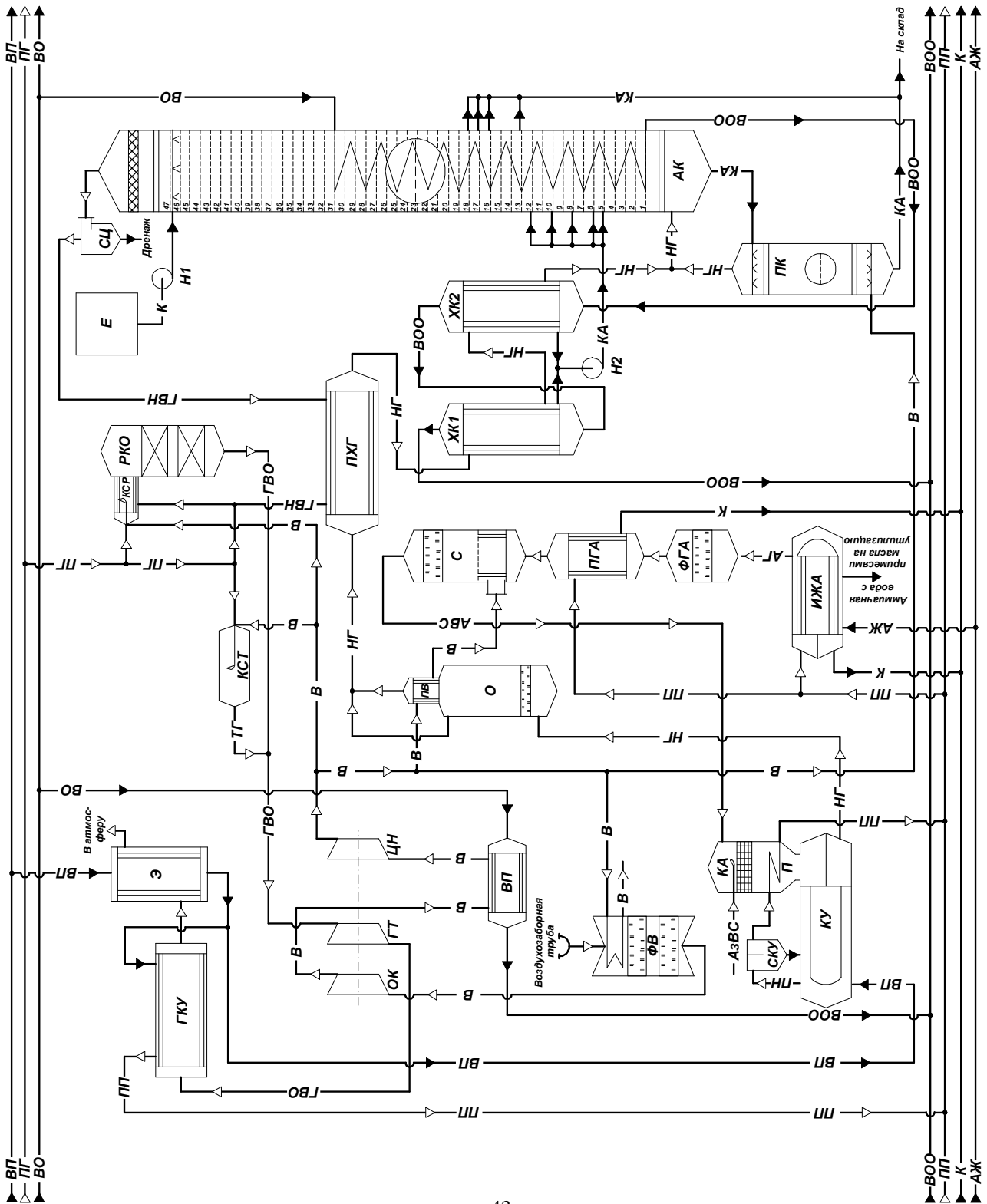
Перечень основных составных частей и элементов на технологической схеме производства неконцентрированной азотной кислоты УКЛ-7 (рис. 2.1.): *ФВ*– фильтр воздуха; *ОК*– осевой компрессор; *ВП*– воздухоохладитель промежуточный; *ЦН*– центробежный нагнетатель; *ИЖА*– испаритель жидкого аммиака; *ФГА*– фильтр газообразного аммиака; *ПГА*– подогреватель газообразного аммиака; *О*– окислитель; *ПВ*– подогреватель воздуха; *С*– смеситель; *КА*– контактный аппарат; *КУ*– котел-утилизатор; *СКУ*– сепаратор котла-утилизатора; *П*– пароперегреватель; *ПХГ*– подогреватель хвостовых газов; *ХК1-2*– холодильники-конденсаторы; *АК*– абсорбционная колонна; *ПК*– продувочная колонна; *СЦ*– сепаратор центробежный; *РКО*– реактор каталитической очистки; *КСР*– камера сгорания реактора; *КСТ*– камера сгорания турбины; *ГТ*– газовая турбина; *ГКУ*– газотурбинный котел-утилизатор; *Э*– экономайзер; *Е*– емкость для конденсата; *Н1-2*– насосы.

Основные показатели технологического режима.

Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси, об.%	9,5-10,6.
Давление воздуха на выходе, МПа:	
из компрессора	0,23-0,33;
нагнетателя	0,716.
Температура воздуха на выходе, °С:	

из компрессора	до 175;
нагнетателя	до 143;
воздухоохладителя	до 48;
подогревателя воздуха	180-240.
Температура, °С:	
газообразного аммиака после нагревателя	80-110;
аммиачно-воздушной смеси	170-230;
контактирования	880-910;
пароводяной смеси на входе в котел-утилизатор	130-180;
пара на выходе из пароперегревателя	230-250;
оборотной воды после холодильников-конденсаторов	не выше 35;
хвостовых газов после абсорбционной колонны	25-35;
хвостовых газов после подогревателя хвостовых газов	100-145;
хвостовых газов после камеры сгорания реактора	380-550;
очищенных хвостовых газов после реактора	
каталитической очистки	705-730;
очищенных хвостовых газов на входе в газовую турбину	550-700;
очищенных хвостовых газов на выходе из газовой турбины	390-410;
очищенных хвостовых газов на выхлопе	125-185.
Температура нитрозных газов, °С:	
на выходе из котла-утилизатора	230-285;
входе в подогреватель воздуха	не выше 340;
выходе из окислителя	не выше 260;
выходе из подогревателя хвостовых газов	155-185;
входе в абсорбционную колонну	30-50.
Давление, МПа	
пара из котлов-утилизаторов	1,3-1,5;
газов на входе в газовую турбину	0,53-0,56.
Концентрация продукционной кислоты, мас. %	58-60.
Расходные коэффициенты на 1 т 100 % азотной кислоты.	
Аммиак (100%), кг	293.
Платиноидный катализатор, г:	
безвозвратные потери	0,155;
на двухступенчатом катализаторе	0,110.
Палладированный катализатор в пересчете на металлический палладий (безвозвратные потери), г	0,04.
Вода, м ³ :	
оборотная	159;
химически очищенная	2,14.
Природный газ, м ³	125-135.

Рис. 2.1. Технологическая схема производства неконцентрированной азотной кислоты УКЛ-7



Подготовка и сжатие воздуха

Атмосферный воздух осевым компрессором поз. ОК газотурбинного агрегата ГТТ-3М забирается через воздухозаборную трубу в аппарат очистки воздуха поз. ФВ. Наиболее опасная зона работы аппарата, при которой создаются условия для увлажнения и обмерзания фильтров, находится на границе колебания температур наружного воздуха от +5 °С до -8 °С и его относительной влажности более 95 %. Для исключения обмораживания фильтрующих элементов и осевого компрессора предусматривается подогрев всасываемого воздуха при снижении его температуры ниже +7 °С и при увеличении относительной влажности более 89 %. Воздух, поступающий в осевой компрессор, подогревается путем подачи в него горячего воздуха от нагнетателя поз. ЦН не более чем на 5-7°С.

Из аппарата поз. ФВ очищенный воздух поступает в осевой компрессор поз. ОК, в котором сжимается до давления 0,23-0,33 МПа, нагреваясь при этом до температуры не выше 175 °С. Далее воздух охлаждается оборотной водой в промежуточном воздухоохладителе поз. ВП до температуры не выше 48 °С и поступает в центробежный нагнетатель поз. ЦН, в котором сжимается до 0,5-0,8 МПа и нагревается до температуры не выше 143°С. Осевой компрессор поз. ОК и центробежный нагнетатель поз. ЦН газотурбинной установки ГТТ-3М приводятся в движение газовой турбиной поз. ГТ, объединенной конструктивно в одном корпусе с компрессором. Из нагнетателя основная часть воздуха направляется на стадию окисления аммиака. Кроме того, воздух используется:

- в качестве добавочного воздуха для окисления оксида азота в диоксид и отдувки оксидов азота из продукционной кислоты;
- в камере сгорания реактора каталитической очистки хвостовых газов от остаточных оксидов азота;
- в камере сгорания турбины;
- для подогрева всасываемого воздуха перед аппаратом очистки;
- в газовой турбине агрегата ГТТ-3М для охлаждения элементов проточной части корпуса.

Подготовка газообразного аммиака

Жидкий аммиак с давлением 1,6-2,4 МПа и температурой не ниже +5 °С из общецехового коллектора поступает в испаритель поз. ИЖА. Испарение жидкого аммиака производится при температуре не выше 30 °С и давлении $P=1,05-1,15$ МПа перегретым паром давлением 0,6-1,5 МПа. Из испарителя газообразный аммиак поступает в фильтр поз. ФГА, где очищается от масла и механических примесей. Из фильтра поз. ФГА газообразный аммиак поступает в подогреватель газообразного аммиака поз. ПГА, где нагревается до 80-110 °С перегретым паром давлением 0,6-1,5 МПа.

При использовании в качестве исходного сырья газообразного аммиака из схемы подготовки аммиака путем установки заглушек исключаются испаритель жидкого аммиака поз. ИЖА и подогреватель газообразного аммиака поз. ПГА.

В этом случае газообразный аммиак поступает в цех из заводской сети с давлением 1,0-1,2 МПа и температурой 100-180 °С в фильтр газообразного аммиака поз. ФГА, где очищается от механических примесей.

Далее газообразный аммиак направляется в смеситель поз. С на смешение с воздухом. Объемный расход газообразного аммиака поддерживается автоматически регулятором соотношения таким образом, чтобы концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси была 9,5 - 10,6 об. %. Соотношение “аммиак-воздух” зависит от расхода воздуха и корректируется по температуре на сетках контактного аппарата. При повышении концентрации аммиака в аммиачно-воздушной смеси до 11,0 - 11,5 об. % включается предупредительная светозвуковая сигнализация на пульте управления агрегатом кислоты. Для предотвращения возможности образования взрывоопасной концентрации аммиака в аммиачно-воздушной смеси предусмотрена блокировка, срабатывающая при увеличении концентрации аммиака до 11,6-12,0 об. %.

По мере испарения жидкого аммиака концентрация масла, воды и механических примесей в кубе испарителя увеличивается, поэтому загрязненный аммиак непрерывно выводится из нижней части испарителя поз. ИЖА и периодически из фильтра поз. ФГА на утилизацию.

Подготовка аммиачно-воздушной смеси

Воздух после нагнетателя поз. ЦН с давлением 0,5-0,8 МПа и температурой не выше 143°С поступает в межтрубное пространство подогревателя воздуха поз. ПВ, встроенного в окислитель поз. О, где нагревается до 180-240 °С за счет тепла нитрозных газов. Далее воздух подается в межтрубное пространство смесителя поз. С, по выходе из которого смешивается с газообразным аммиаком, который направляется в трубную часть. Образующаяся аммиачно-воздушная смесь через отверстия решетки поступает в фильтр, расположенный в верхней части аппарата поз. С, где очищается от механических примесей в патронных фильтрах с насадкой из ультрасупертонкого стекловолокна УСТВ и с температурой 170-230 °С подается в контактный аппарат поз. КА.

Конверсия аммиака и охлаждение нитрозного газа с утилизацией тепла

В контактном аппарате поз. КА аммиак окисляется до оксида азота кислородом воздуха на платинородиево-палладиевом катализаторе, выполненном в виде сеток, при температуре 880-910 °С. Степень превращения окисляемого аммиака в оксид азота (II) (селективность катализатора) составляет не менее 93,5 %. Отклонение температуры под сетками контактного аппарата от регламентированного значения и значение температуры 950 °С сигнализируются.

Для розжига (прогрева) катализаторных сеток в контактном аппарате применяется азотоводородная смесь (АзВС) с давлением 1,2-1,5 МПа, которая перед подачей в контактный аппарат очищается от механических примесей. Схемой предусмотрена возможность розжига катализаторных сеток электро-розжиговым устройством. Образующиеся при окислении аммиака горячие нитрозные газы поступают в котел-утилизатор поз. КУ. В котле-утилизаторе за

счет охлаждения нитрозных газов с 880-910 °С до 230-285 °С происходит испарение питательной воды с получением перегретого пара. При этом в газовом тракте котла-утилизатора частично идет реакция окисления оксида азота (II) (NO) в оксид азота (IV) (NO_2) с выделением тепла. Питательная вода проходит стальной экономайзер (второй по ходу газа) котла-утилизатора поз. Э, где подогревается очищенными хвостовыми газами до температуры 130-180 °С и поступает в межтрубную часть котла-утилизатора поз. КУ. В котле-утилизаторе происходит испарение питательной воды с образованием пара. Пар, пройдя сепарационное устройство, встроенное в выносном барабане поз. СКУ, поступает в пароперегреватель поз. П, где нагревается до 230-250 °С и с давлением 1,3-1,5 МПа выдается в цеховой коллектор пара. Для предохранения котла от превышения давления пара на барабане и после пароперегревателя устанавливаются предохранительные клапаны. Газовые камеры котла-утилизатора, во избежание конденсации влаги и образования азотной кислоты на внутренних стенках, обогрываются паром, подаваемым в змеевики для обогрева газовых камер.

После котла-утилизатора нитрозные газы поступают в совмещенный аппарат – окислитель поз. О с подогревателем воздуха поз. ПВ, где подогреватель воздуха размещен конструктивно в верхней части окислителя. Нитрозные газы поступают в нижнюю часть аппарата, где установлен фильтр для улавливания платины из газовой фазы. В объеме окислителя поз. О происходит реакция окисления оксида азота (II) в оксид азота (IV) с повышением температуры нитрозных газов не более 340 °С.

Из окислителя поз. О нитрозные газы разделяются на 2 потока. Один, поднимаясь вверх, проходит через трубное пространство теплообменной части подогревателя воздуха поз. ПВ, где за счет нагрева воздуха охлаждается до температуры 185-195 °С. Второй поток байпасирует мимо подогревателя воздуха. С помощью заслонки, установленной на байпасной линии нитрозных газов, можно регулировать температуру воздуха на выходе из подогревателя, которая должна составлять 180-240 °С. После окислителя поз. О с подогревателем воздуха поз. ПВ два потока нитрозных газов объединяются и с температурой не выше 260 °С направляются в подогреватель хвостовых газов поз. ПХГ. В подогревателе хвостовых газов нитрозные газы охлаждаются до температуры 155-185 °С, нагревая при этом хвостовые газы до температуры 100-145 °С.

В ряде технологических схем окислитель и подогреватель воздуха конструктивно не совмещены и являются самостоятельными аппаратами. В этом случае после котла-утилизатора нитрозные газы поступают в окислитель, в объеме которого оксид азота (II) частично окисляется до оксида азота (IV) с повышением температуры нитрозных газов не более 340 °С. После окислителя нитрозные газы разветвляются на два потока: один направляется в подогреватель воздуха, а другой – в подогреватель хвостовых газов, после чего потоки смешиваются. В подогревателе воздуха нитрозные газы охлаждаются до 155-185 °С за счет подогрева воздуха до 180-240 °С. В подогревателе хвостовых газов нитрозные газы охлаждаются до 155-220 °С, нагревая хвостовые газы до 100-145 °С.

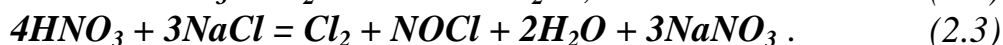
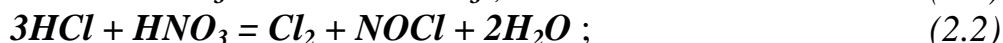
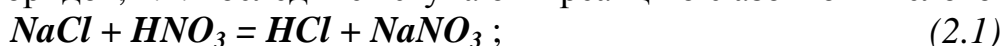
Абсорбция оксидов азота

Из подогревателя хвостовых газов поз. ПХГ нитрозные газы подаются в межтрубное пространство холодильников-конденсаторов поз. ХК 1-2, где охлаждаются оборотной водой, поступающей после абсорбционной колонны поз. АК, до температуры 30-50 °С. На поверхности трубок холодильников-конденсаторов при охлаждении нитрозных газов конденсируются пары воды с образованием кислоты, которая стекает по трубкам на трубную доску. Конденсат азотной кислоты с концентрацией 40-53% отводится на 5, 6, 8, 10 (и 12) тарелки абсорбционной колонны поз. АК, в зависимости от концентрации кислоты на тарелках. Обратная вода после холодильников-конденсаторов с температурой не выше 35 °С возвращается в оборотный цикл.

Из холодильников-конденсаторов нитрозные газы направляются в кубовую часть абсорбционной колонны поз. АК под нижнюю тарелку и проходят последовательно тарелки снизу вверх. В абсорбционной колонне установлено 47 тарелок ситчатого типа с отверстиями 2 мм и расстоянием между отверстиями 9 мм. На 46-ю тарелку абсорбционной колонны подается конденсат водяного пара. Газ, проходя отверстия в тарелке, барботирует через слой кислоты на тарелке и создает пену с большой поверхностью раздела фаз.

Образующаяся на верхней тарелке колонны азотная кислота перетекает на нижележащую, двигаясь навстречу потоку газа. Концентрация кислоты увеличивается по мере прохождения тарелок. На выходе из колонны она должна быть не менее 58 %, а степень абсорбции оксидов азота – не менее 99 %. Для отвода реакционного тепла 23 тарелки снабжены змеевиками, в которые подается обратная вода с температурой не выше 35 °С давлением не менее 0,5 МПа. Тарелки 1-3 снабжены пятирядными змеевиками, 4 - 14 – четырехрядными, 15 - 19, 22, 24, 28 и 31 – двухрядными. После абсорбционной колонны обратная вода подается в холодильники-конденсаторы.

Подаваемый на орошение паровой конденсат должен содержать не более 2 мг/дм³ хлоридов, т.к. последние вступают в реакцию с азотной кислотой:



В результате происходит сильная коррозия абсорбционной колонны. Во избежание коррозии предусмотрен вывод кислоты с повышенной массовой концентрацией хлоридов (более 400 мг/дм³) с 13, 16, 17 и 18 тарелок в линию выдачи продукционной кислоты на склад.

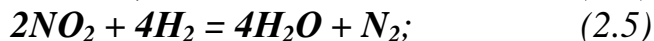
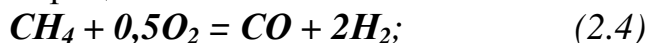
Азотная кислота после абсорбционной колонны поступает в продувочную колонну поз. ПК, где производится отдувка из нее оксидов азота горячим добавочным воздухом. Отдутая (отбеленная) азотная кислота из продувочной колонны выдается в одно из хранилищ склада. Отдутые газы из продувочной колонны для обеспечения полного окисления оксида азота (II) (NO) в оксид азота (IV) (NO₂) поступают в трубопровод нитрозных газов перед абсорбционной колонной.

Выходящие из абсорбционной колонны хвостовые газы с концентрацией оксидов азота не более 0,11 об. %, кислорода 1,7-2,5 об. % и с температурой 25-35 °С поступают в центробежный сепаратор поз. ЦС, где происходит отделение влаги. Конденсат из центробежного сепаратора отводится через конденсатоотводчик в цеховой коллектор и далее в дренажный бак. Выхлопные газы поступают в подогреватель хвостовых газов поз. ПХГ, где нагреваются нитрозными газами до 100-145 °С.

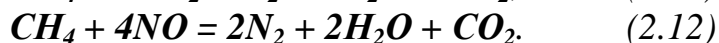
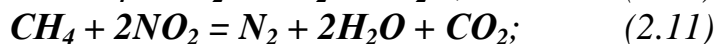
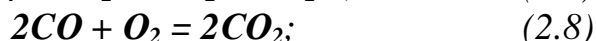
Каталитическая очистка выхлопных (хвостовых) газов от остаточных оксидов азота

Хвостовые газы из подогревателя поз. ПХГ поступают в межтрубное пространство камеры сгорания реактора поз. КСР, где подогреваются до температуры 380-550 °С топочными газами, полученными при сжигании природного газа в камере сгорания реактора поз. КСР. Для поддержания процесса горения природного газа в камеру сгорания подается воздух от нагнетателя газотурбинной установки ГТТ-3М поз. ЦН. Соотношение расходов кислорода воздуха и природного газа поддерживается с коэффициентом избытка кислорода воздуха 0,8-0,95. Для каталитического восстановления оксидов азота в реакторе в хвостовые газы перед камерой сгорания реактора подается природный газ. Объемный расход природного газа определяется в зависимости от соотношения метана и суммарного кислорода (в хвостовых газах и в воздухе камеры сгорания) $CH_4:O_2$, которое должно быть примерно 0,55-0,56.

Подогретые хвостовые газы после камеры сгорания реактора смешиваются с топочными газами и направляются в реактор каталитической очистки поз. РКО. В реакторе имеются 2 слоя катализатора: верхний – палладинированный оксид алюминия, нижний – активированный оксид алюминия. В зависимости от активности катализатора, которая зависит от длительности его пробега, поддерживается температура хвостовых газов на входе в реактор. В начале пробега для катализатора АПК-2 она должна находиться в пределах 380 - 440°С, а в конце пробега – не выше 550°С. Процесс каталитической очистки хвостовых газов основан на восстановлении оксидов азота до элементарного азота водородом, образующимся за счет конверсии метана. На верхнем слое катализатора происходит следующий процесс:



На нижнем слое происходит догорание остаточных CO , H_2 , CH_4 :



За счет тепла реакции температура газов на выходе из реактора достигает 705 - 730°C, в зависимости от концентрации кислорода в поступающих на очистку газах. Постоянство температуры газовой смеси на выходе из реактора обеспечивается поддержанием постоянной концентрации кислорода в хвостовых газах после абсорбционной колонны 1,7-2,5 об. % (регулируется изменением расхода добавочного воздуха в трубопровод нитрозных газов). Концентрация оксидов азота в очищенных хвостовых газах должна быть не более 0,005 об. % (0,1 г/м³), а монооксида углерода – не более 0,1 об. %. Температура стенки корпуса реактора не должна превышать 200°C.

Рекуперация энергии очищенного выхлопного газа

Очищенные хвостовые газы с температурой 705 - 730°C после реактора каталитической очистки поз. РКО смешиваются с топочными газами камеры сгорания турбины поз. КСТ агрегата ГТТ-3М и с температурой 550 - 700°C поступают в газовую турбину поз. ГТ. В газовой турбине внутренняя энергия газов преобразуется в механическую (энергию вращения турбины). В турбине газы расширяются, при этом охлаждаются до температуры 390 - 410°C.

Далее очищенные хвостовые газы поступают в газотурбинный котел-утилизатор поз. ГКУ и экономайзеры поз. Э, где охлаждаются до 125-185°C и через выхлопную трубу высотой 150 метров выбрасываются в атмосферу. В котле-утилизаторе за счет охлаждения очищенных газов до 125 - 185°C вырабатывается перегретый пар давлением не более 1,5 МПа.

В качестве питательной воды для котлов-утилизаторов применяется нагретая до температуры 102 - 104°C деаэрированная химочищенная вода. Питательная вода проходит стальной экономайзер поз. Э (первый по ходу газа), где подогревается очищенными хвостовыми газами до температуры 130-180°C и поступает в котел-утилизатор поз. ГКУ.

В котле-утилизаторе за счет тепла очищенных хвостовых газов происходит испарение питательной воды с образованием пара. Пар из барабана поступает в пароперегреватель, где нагревается до температуры 230 - 250°C и с давлением 1,3 - 1,5 МПа выдается в цеховой коллектор пара.

Хранение и выдача продукционной кислоты

Продукционная кислота из продувочной колонны поз. ПК после отдувки из нее оксидов азота с концентрацией не менее 58 мас. % выдается на склад кислоты в хранилища. Хранилища кислоты снабжены указателями уровня и клапанами. Оксиды азота из хранилищ выбрасываются через выхлопную трубу в атмосферу. Отклонения уровней от регламентированного значения сигнализируются.

2.2. Основное технологическое оборудование, используемое в схеме УКЛ-7

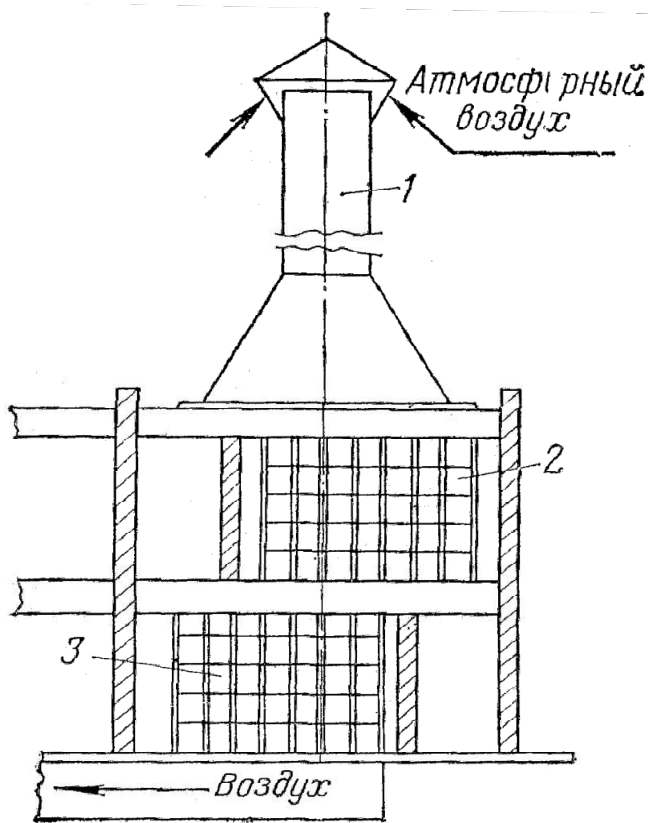


Рис. 2.2. Фильтр воздуха:

1 – воздухозаборная труба; 2 – камера грубой очистки с кассетными фильтрами ФЛ-1, 8; 3 – камера тонкой очистки с кассетами Д-33-КЛ

Фильтр воздуха рис. 2.2 (поз. ФВ, рис. 2.1) предназначен для очистки атмосферного воздуха от механических примесей. Атмосферный воздух последовательно проходит фильтры грубой, затем тонкой очистки. Высота 29750 мм. Длина 11180 мм. Ширина 3510 мм. Рабочая температура (минус 30÷плюс 30) °С. Рабочее давление – разрежение до 2,0 кПа.

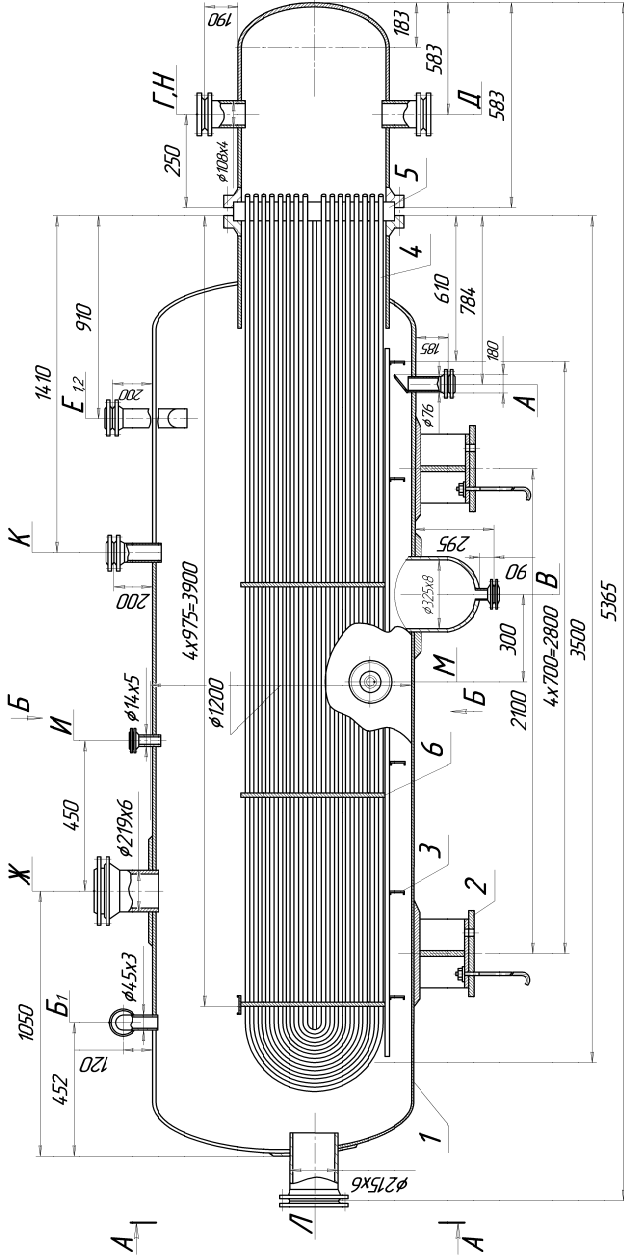
Очистка воздуха производится в кассетных фильтрах, имеющих 2 ступени. Фильтр грубой очистки: 60 фильтровальных кассет типа ФЛ-1, 8 с распущенным лавсановым волокном; площадь фильтрования одной кассеты 1,8 м²; общая площадь фильтрования первой ступени 108 м². Фильтр тонкой очистки: 60 фильтровальных кассет типа Д-33-КЛ с фильтрующим материалом из ткани Петрянова ФПП-15-1,5; общая площадь фильтрования второй ступени 1980 м². Производительность фильтра 87000 м³/ч.

Аппарат подготовки газообразного аммиака (испаритель жидкого аммиака) (рис. 2.3), (поз. ИЖА, рис. 2.1) предназначен для испарения жидкого аммиака.

А— вход жидкого аммиака; *Б*_{1,2}— к регулятору уровня; *В*— дренаж аммиака; *Г*— вход пара; *Д*— выход конденсата; *Е*_{1,2}— к предохранительному клапану; *Ж*— выход газообразного аммиака; *И*— для монтажа; *К*— штуцер для продувки; *Л*— для монтажа трубчатой части; *М*— выход жидкого аммиака; *Н*— воздушник;

1— корпус; *2, 3*— опоры; *4*— теплообменные трубы; *5*— решетка трубчатая; *6*— перегородка.

Горизонтальный одноходовой кожухотрубчатый теплообменник. Жидкий аммиак испаряется за счет тепла перегретого пара, проходящего через трубчатую часть испарителя. Диаметр 1200 мм. Длина 5365 мм. Трубное пространство— перегретый пар. Рабочая температура в трубном пространстве до 250°С. Рабочее давление в трубном пространстве до 1,5 МПа. Поверхность теплообмена 67 м². Количество трубок 98 шт. Межтрубное пространство: среда— жидкий аммиак. Рабочая температура в межтрубном пространстве до 30°С. Рабочее давление в межтрубном пространстве до 1,2 МПа. Объем межтрубного пространства 4,0 м³.



15

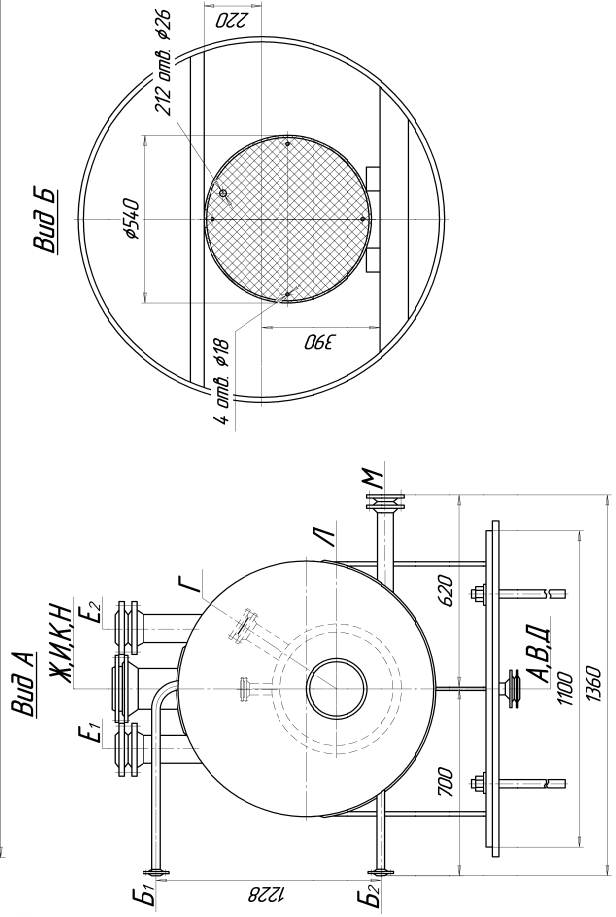


Рис. 2.3. Испаритель жидкого аммиака

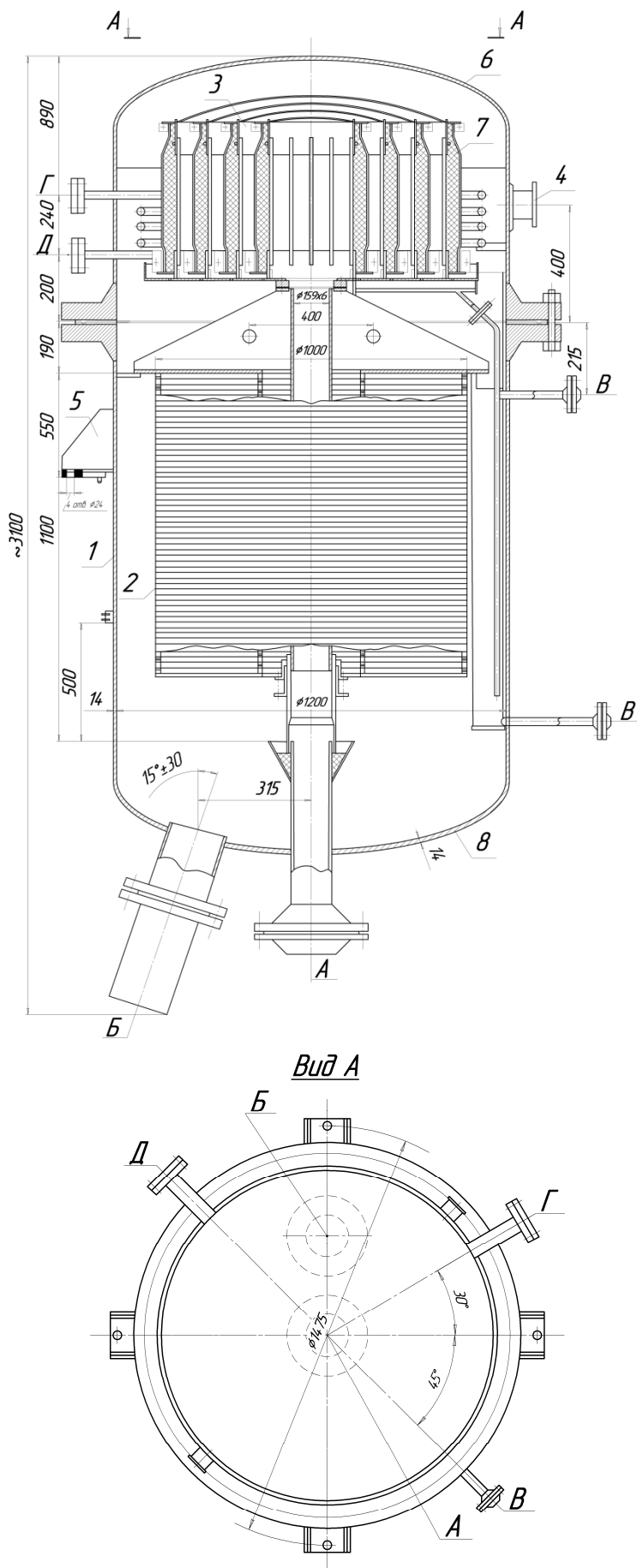


Рис. 2.4. Фильтр газообразного аммиака

Фильтр газообразного аммиака (рис. 2.4), (поз. ФГА, рис. 2.1) предназначен для очистки газообразного аммиака.

А– вход газообразного аммиака; *Б*– выход газообразного аммиака; *В*– дренаж; *Г*– вход пара; *Д*– выход конденсата; *1*– корпус (обечайка); *2*– первичный фильтр; *3*– масляный фильтр; *4*– цапфа; *5*– опора; *6*– крышка; *7*– фильтрующий элемент.

Газообразный аммиак, проходя через фильтрующие элементы, очищается от масла, механических примесей, воды. Диаметр 1200 мм. Высота 2075 мм. Среда– газообразный аммиак. Рабочая температура до 150 °С. Рабочее давление до 1,2 МПа. В качестве фильтрующего материала для грубой очистки газообразного аммиака применяется однонаправленное стекловолокно марки БВ-б/в в оболочке из стеклотетки ССФ-3, ССФ-4. Для более тонкой очистки используется картон марки ФМП-1 или фтористый фторопласт.

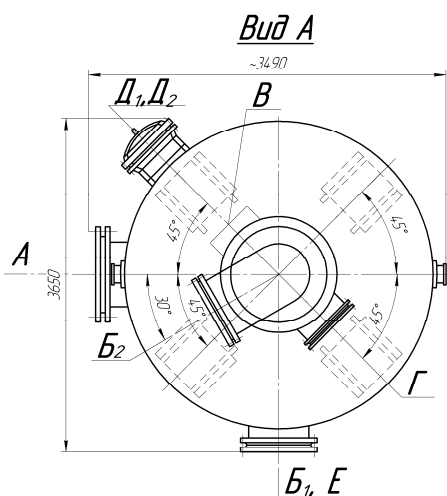
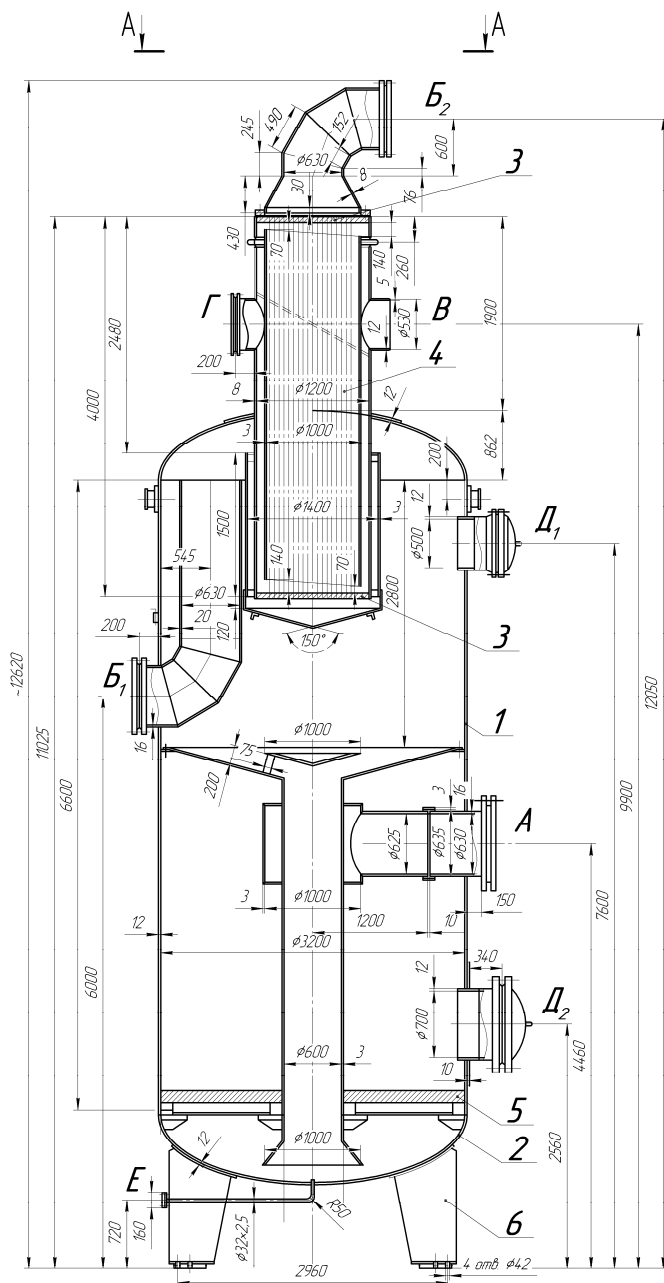


Рис. 2.5. Окислитель

Окислитель с подогревателем воздуха (рис. 2.5), (поз. О, рис. 2.1) предназначен для доокисления оксида азота (II) (NO) в диоксид азота (IV) (NO₂) и подогрева технологического воздуха, поступающего в смеситель.

A– вход нитрозного газа; **B_{1,2}**– выход нитрозного газа; **B**– вход воздуха; **Г**– выход воздуха; **D_{1,2}**– люк; **E**– дренаж;
1– обечайка; **2**– днище; **3**– трубные доски; **4**– теплообменные трубки; **5**– фильтр улавливания платины; **6**– опора.

Доокисление оксидов азота происходит в окислителе за счет увеличения объема. После окисления нитрозные газы разделяются на два потока: первый поступает в трубное пространство подогревателя воздуха, где подогревает воздух, поступающий после нагнетателя в смеситель, после чего смешивается со вторым потоком, который выходит из окислителя. Диаметр 3200 мм. Высота 12050 мм. Объем 63 м³. Подогреватель воздуха одноходовой теплообменник. Трубное пространство и окислитель: среда– нитрозный газ. Рабочая температура до 350 °С. Рабочее давление до 0,8 МПа. Поверхность теплообмена 297 м². Количество трубок 1189 шт. Трубки 20×2×4000 мм. Межтрубное пространство: среда– воздух. Объем межтрубного пространства 3,26 м³. Рабочая температура до 250 °С. Рабочее давление до 0,8 МПа.

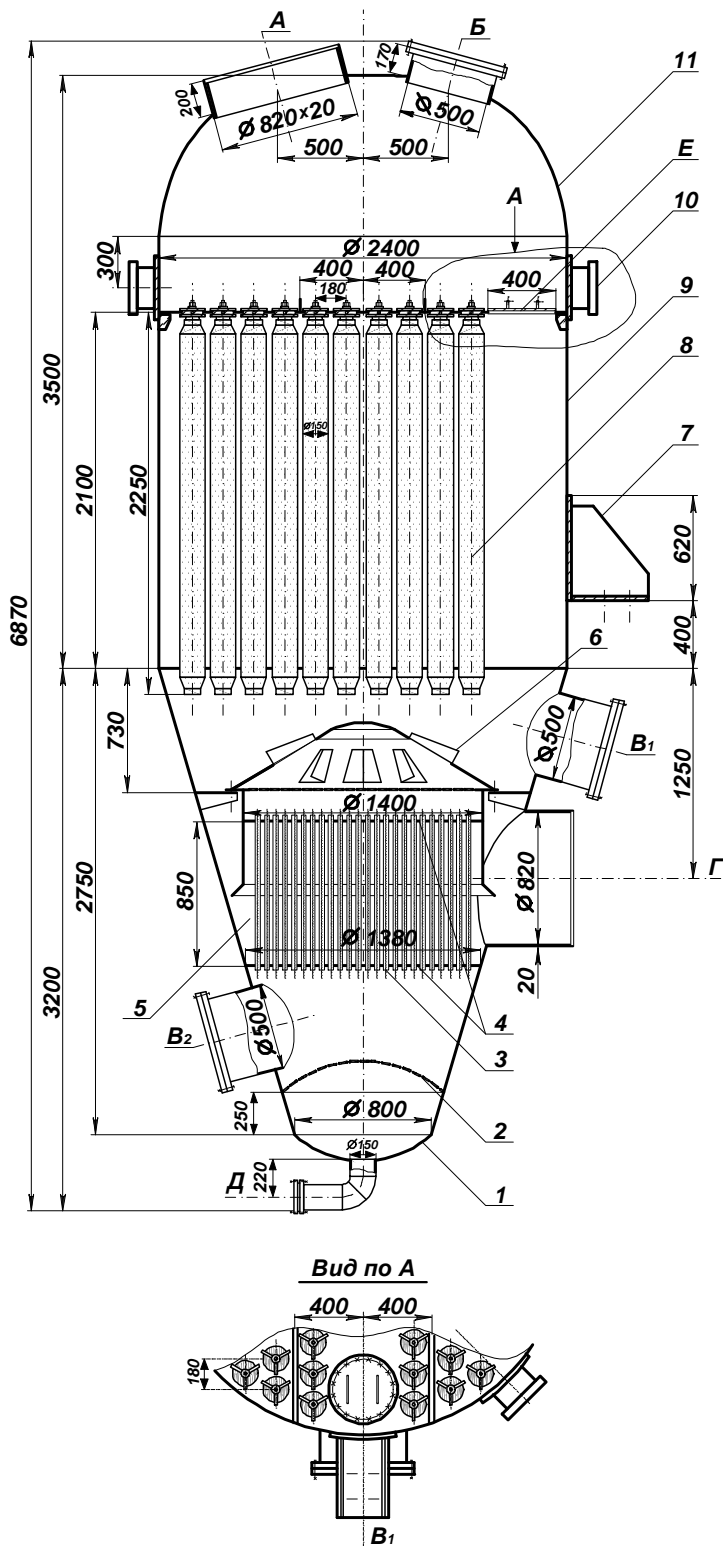


Рис. 2.6. Смеситель с фильтром

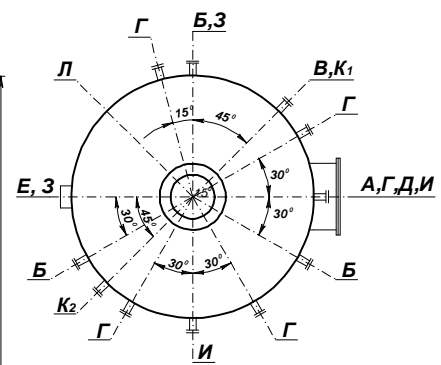
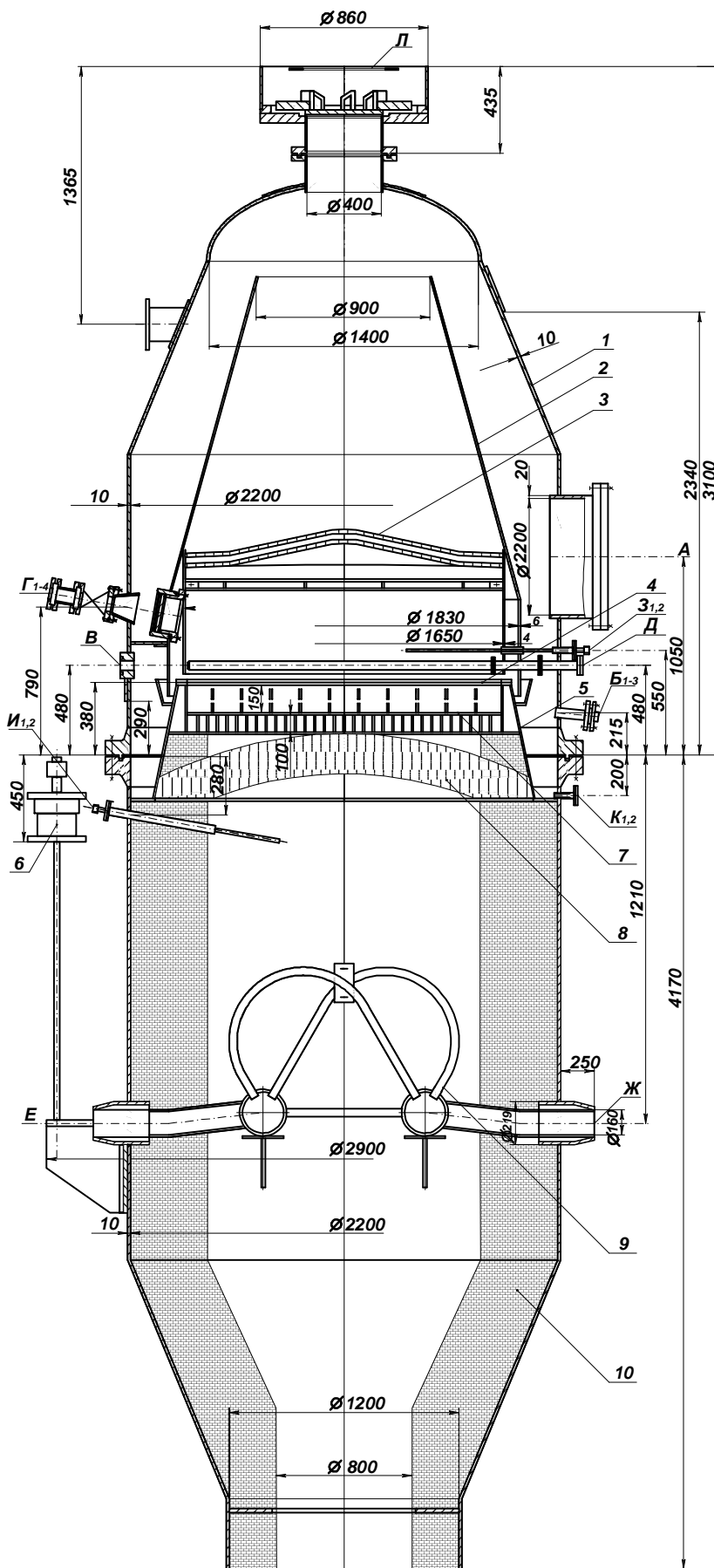
очистки применяется однонаправленное стекловолокно марки БВ-6/в в оболочке из стеклосетки ССФ-3, ССФ-4. Для более тонкой очистки газообразного аммиака используется картон марки ФМП-1 или фтористый фторопласт. Количество фильтрующих элементов 130 шт. Площадь фильтрования 76 м^2 .

Совмещенный аппарат: смеситель с фильтром (рис. 2.6), (поз. С, рис. 2.1) предназначен для смешивания газообразного аммиака с технологическим воздухом и очистки аммиачно-воздушной смеси от механических примесей и масла. Диаметр 2400 мм. Высота 6800 мм. Объем $17,25 \text{ м}^3$. Среда – аммиачно-воздушная смесь. Рабочая температура до 250°C . Рабочее давление до 0,8 МПа.

А – выход аммиачно-воздушной смеси; *Б, В, Е* – люк; *Г* – вход воздуха; *Д* – вход газообразного аммиака;

1 – днище; *2* – распределительная решетка; *3* – трубное пространство; *4* – трубная решетка; *5* – смеситель трубчатый; *6* – завихритель; *7* – опора; *8* – фильтрующие элементы; *9* – обечайка; *10* – цапфа; *11* – крышка.

Аммиак направляется в трубки смесителя, на выходе из которых с помощью завихрителя смешивается с воздухом, который подается в межтрубное пространство. Образующаяся аммиачно-воздушная смесь поступает в фильтр, расположенный в верхней части аппарата. В качестве фильтрующих элементов используются в основном нержавеющие стаканы. В качестве фильтрующего материала для грубой



Контактный аппарат (рис. 2.7), (поз. КА, рис. 2.1) предназначен для окисления аммиака на платиноидном катализаторе до оксида азота (II) NO . Диаметр 2200 мм. Высота 6800 мм. Объем 19 м^3 . Среда – аммиачно-воздушная смесь, нитрозный газ. Рабочая температура $880 - 910^\circ\text{C}$. Рабочее давление 0,8 МПа.

A – вход аммиачно-воздушной смеси; *B*₁₋₃ – для термопар; *B* – для запального устройства; *G*₁₋₄ – смотровое окно; *D* – вход азото-водородной смеси; *E* – вход насыщенного пара; *Ж* – выход перегретого пара; *Z*₁₋₂ – пробоотборник верхний; *I*₁₋₂ – пробоотборник нижний; *K*₁₋₂ – вход воздуха; *L* – взрывная пластина;

1 – корпус аппарата; *2* – внутренний конус; *3* – распределительное устройство; *4* – платиноидные сетки; *5* – опорное устройство; *6* – опора пружинная; *7* – поддерживающее устройство; *8* – свод; *9* – пароперегреватель; *10* – футеровка.

Рис. 2.7. Контактный аппарат

Вертикальный аппарат. Установлен на пружинных опорах. Верхняя часть состоит из двух обечаек (внешней и внутренней). Внешняя обечайка имеет наибольший диаметр 2200мм, заканчивается эллиптической крышкой, в которую врезан патрубок для установки предохранительной мембраны. Внутренняя обечайка имеет наибольший диаметр 1650мм.

В нижней части установлена кассета с катализаторными сетками. Рабочий диаметр сеток 1600 мм. Количество сеток в аппарате (проектное)– 12. Среды– аммиачно-воздушная смесь (АВС). Температура АВС на входе в контактный аппарат 155-200 °С. Температура на сетках КА 890 – 910 °С. Нижняя часть аппарата состоит из обечайки цилиндрической формы, переходящей в усеченный конус, диаметром 1650мм. Футерована внутри шамотным кирпичом.

Аммиачно-воздушная смесь поступает в аппарат сбоку тангенциально в кольцевой зазор между несущим кожухом и корпусом, открытым сверху для прохода АВС на катализатор. В нижней части внутреннего корпуса установлена кассета с 12-ю катализаторными сетками из платиноидного сплава. Для предотвращения провисания сеток кассета уложена на специальную решетку, опирающуюся на колосники.

В нижней части контактного аппарата расположен пароперегреватель для получения пара с температурой до 230-250 °С и давлением 1,3-1,5 МПа. Новые сетки (сетки, не бывшие в работе) поступают от завода-поставщика загрязненными смазочной пастой и железом, вследствие чего их активность в начале эксплуатации ниже, чем может быть достигнута. В связи с этим получаемые сетки рекомендуется подвергать регенерации. Активированные сетки загружаются в контактный аппарат без предварительной обработки.

Розжиг сеток проводят аммиачно-воздушной смесью с концентрацией аммиака 9,0-10,0 об. % и минимально возможной нагрузкой на контактный аппарат. Сетки розжигаются пламенем азотоводородной смеси. Продолжительность розжига колеблется от 2 до 10 минут. Для ускорения розжига рекомендуется первой по ходу газа устанавливать отрегенерированную сетку, бывшую в работе. В этом случае время розжига сеток сокращается в два раза и при этом не наблюдается появление темных не активированных участков.

Для предотвращения загрязнения сеток механической пылью и конденсатом при пуске контактного аппарата рекомендуется провести продувку газопроводов воздухом. Необходимо следить за чистотой верхнего конуса, не допускается наличие пыли, следов масла на его поверхности. В случае появления после розжига темных пятен необходимо некоторое время работать на минимальных нагрузках, поддерживая концентрацию аммиака в смеси до 10 об. %.

Котел-утилизатор нитро-
зных газов (рис. 2.8),
(поз. КУ, рис. 2.1) тип
ГЗ35БПЭ предназначен
для охлаждения нитро-
зных газов после контак-
тного аппарата и получения
перегретого пара.

А– вход нитрозного га-
за; *Б*– выход нитрозного
газа; *В*– вход питательной
воды; *Г*– выход перегре-
того пара; *Д*– манометр;
Е– люк; *Ж*– предохраани-
тельный клапан; *З*– лаз;
И– технологический; *К*–
слив;

1– испарительный бара-
бан; *2*– паросборник; *3*–
пароперегреватель; *4*– ко-
нусный переход; *5*– вход-
ная камера; *6*– выходная
камера; *7*– змеевик; *8*–
опора неподвижная; *9*–
опора поворотная; *10*– ка-
мера испарительная.

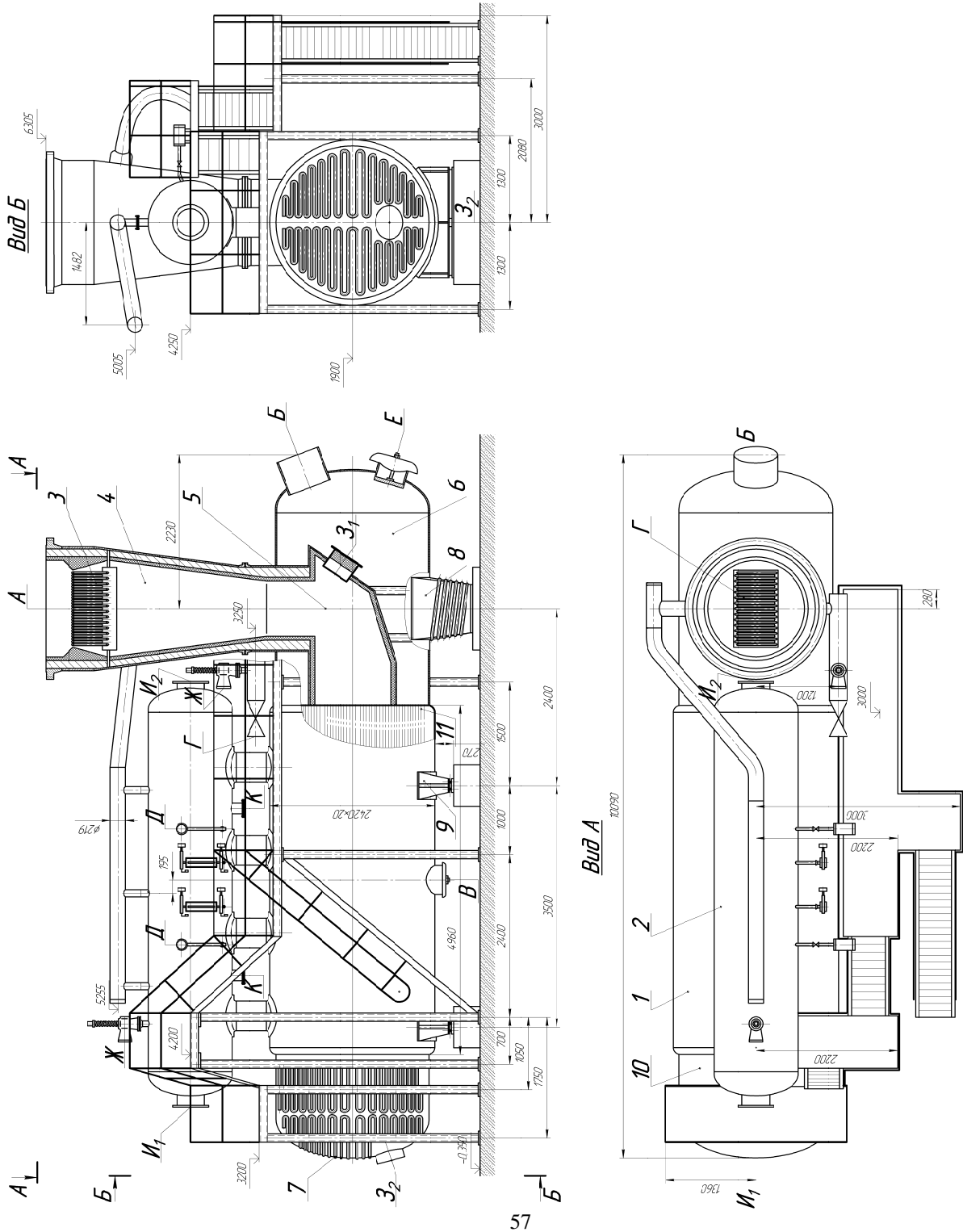


Рис. 2.8. Котел-утилизатор нитро-ных газов

Нитрозные газы проходят котел, который представляет собой двухходовой теплообменник, охлаждаются, испаряя питательную воду, превращая ее в насыщенный пар. Насыщенный пар, проходя пароперегреватель, непосредственно соединенный с контактным аппаратом переходным конусом и расположенный под сетками, превращается в перегретый пар. Производительность до 25 т/ч. Поверхность испарителя питательной воды 330 м². Поверхность пароперегревателя 5,7 м². Межтрубное пространство: среда— пар, вода. Рабочая температура пароперегревателя 230 - 250 °С. Рабочее давление пароперегревателя до 1,5 МПа. Количество трубок 480 шт. Трубки 50×3 мм. Трубное пространство: среда— нитрозный газ. Рабочая температура на входе 880 - 910 °С. Рабочая температура на выходе 230 - 285 °С. Рабочее давление до 0,8 МПа.

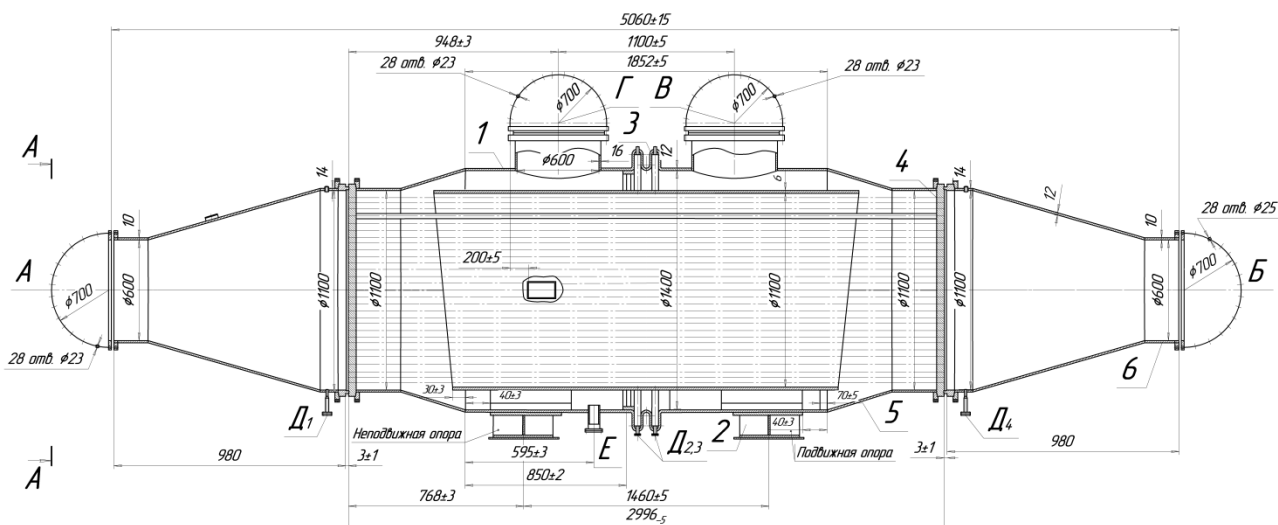
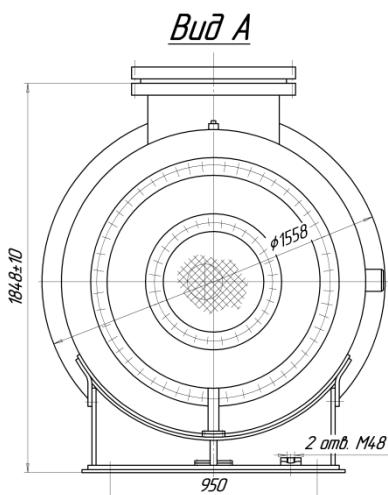


Рис. 2.9. Подогреватель хвостовых газов

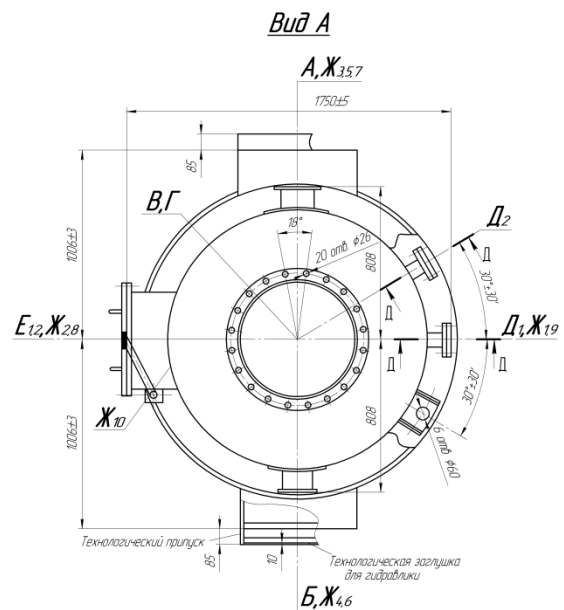
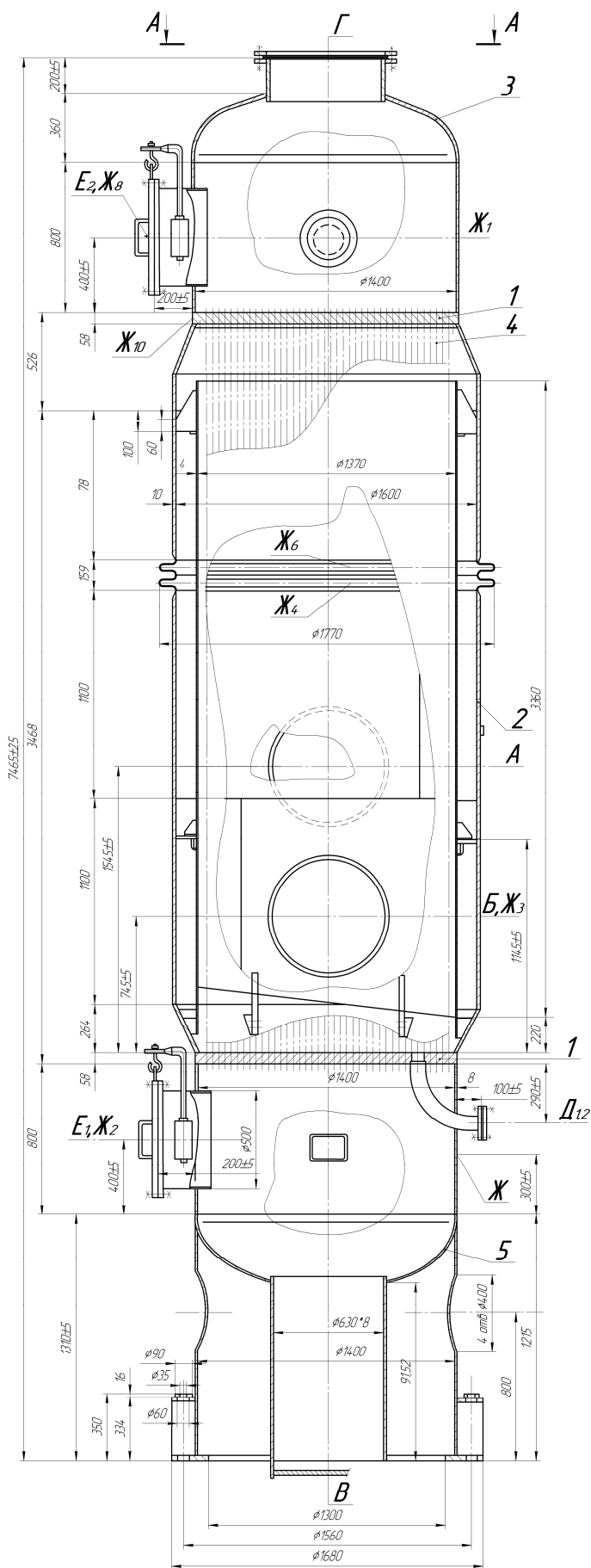


Подогреватель хвостовых газов (рис. 2.9), (поз. ПХГ, рис. 2.1) предназначен для подогрева хвостовых газов и охлаждения нитрозных газов.

А– вход нитрозного газа; **Б**– выход нитрозного газа; **В**– вход хвостовых газов; **Г**– выход хвостовых газов; **Д₁₋₄**– дренаж кислоты; **Е**– вход воздуха;

1– корпус; **2**– опора; **3**– конденсатор; **4**– трубная решетка; **5**– конус; **6**– патрубок.

Горизонтальный одноходовой кожухотрубчатый теплообменник. Хвостовые газы, проходя через межтрубное пространство теплообменника, подогреваются за счет охлаждения нитрозных газов, проходящих через трубки. Рабочая температура в трубном пространстве: на входе не выше 260 °С; на выходе 155 - 185 °С. Рабочее давление в трубном пространстве до 0,8 МПа. Поверхность теплообмена 234 м². Объем трубного пространства 2,3 м³. Рабочая температура в межтрубном пространстве: на входе 25 - 35 °С; на выходе 100 - 145 °С. Рабочее давление в трубном пространстве до 0,8 МПа. Объем межтрубного пространства 2,85 м³.



Холодильник-конденсатор (рис. 2.10), (поз. ХК, рис. 2.1) предназначен для охлаждения нитрозных газов.

А– вход нитрозного газа; **Б**– выход нитрозного газа; **В**– вход оборотной воды; **Г**– выход оборотной воды; **Д**– дренаж кислоты; **Е**– люк; **Ж₁₋₁₀**– для гидроиспытаний;

1– трубная решетка; **2**– корпус; **3**– крышка; **4**– трубка; **5**– днище.

Вертикальный одноходовой кожухотрубчатый теплообменник. Нитрозные газы, проходя через межтрубное пространство, охлаждаются оборотной водой, которая поступает в трубки холодильника-конденсатора. Сконденсировавшаяся кислота из нижней части отводится в абсорбционную колонну. Поверхность теплообмена 475 м². Трубное пространство: среда– вода; объем 4,7 м³; рабочая температура до 40 °С; рабочее давление 0,5 МПа. Межтрубное пространство: среда– нитрозный газ; рабочая температура: на входе 155-185 °С, на выходе 30-50°С; рабочее давление до 0,8 МПа; объем 5,23 м³.

Рис. 2.10. Холодильник-конденсатор

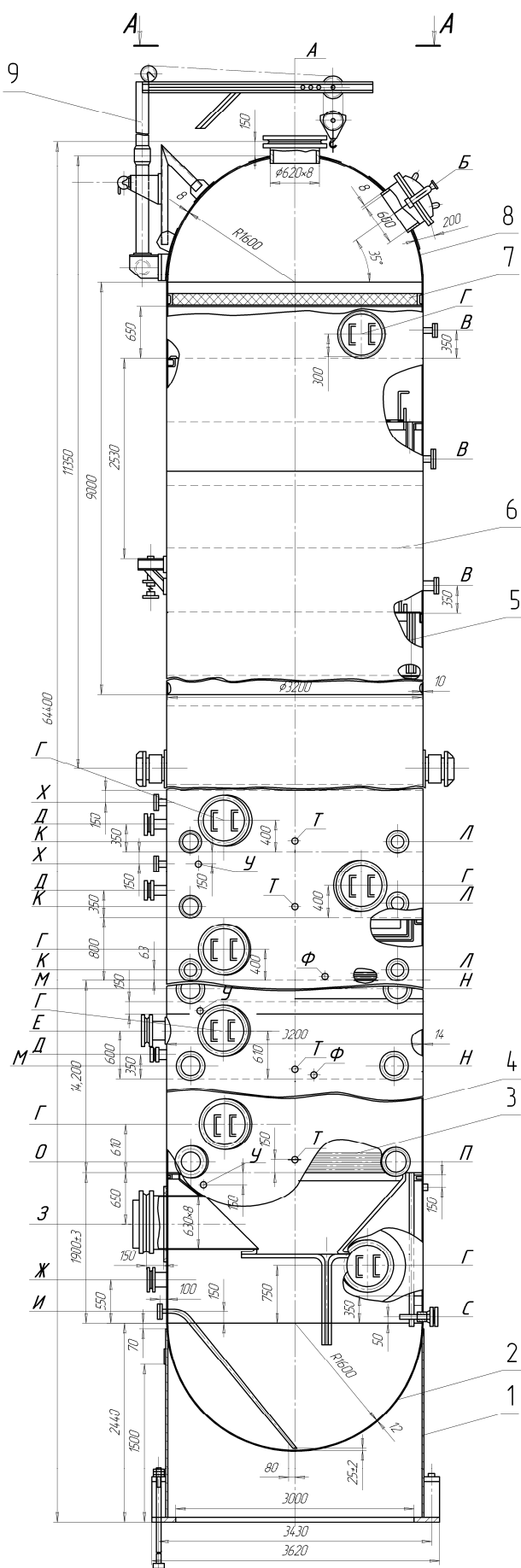
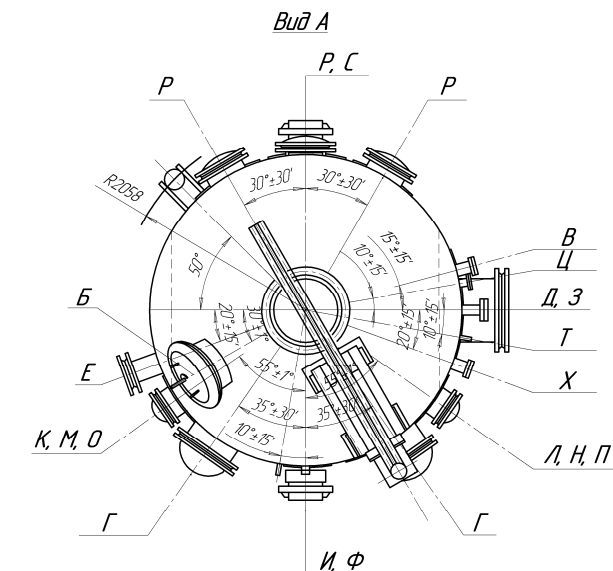


Рис. 2.11. Колонна абсорбционная



Колонна абсорбционная (рис. 2.11), (поз. КА, рис. 2.1) предназначена для получения азотной кислоты путем абсорбции нитрозных газов конденсатом водяного пара.

А– выход хвостовых газов; **Б**– люк; **В**– вход конденсата водяного пара; **Г**– лаз; **Д**– вход кислоты; **Е**– вход нитрозных газов; **Ж**– выход кислоты; **З**– вход нитрозного газа; **И**– спуск; **К**– вход воды в двухрядный змеевик; **Л**– выход воды из двухрядного змеевика; **М**– вход воды в четырехрядный змеевик; **Н**– выход воды из четырехрядного змеевика; **О**– вход воды в пятирядный змеевик; **П**– выход воды из пятирядного змеевика; **Р**– переточной штуцер; **С**– карман для термодпары; **Т**– отбор проб кислоты; **У**– отбор проб газа; **Ф**– карман для ртутного термометра; **Х**– выпуск хлоридов; **Ц**– вход конденсата;

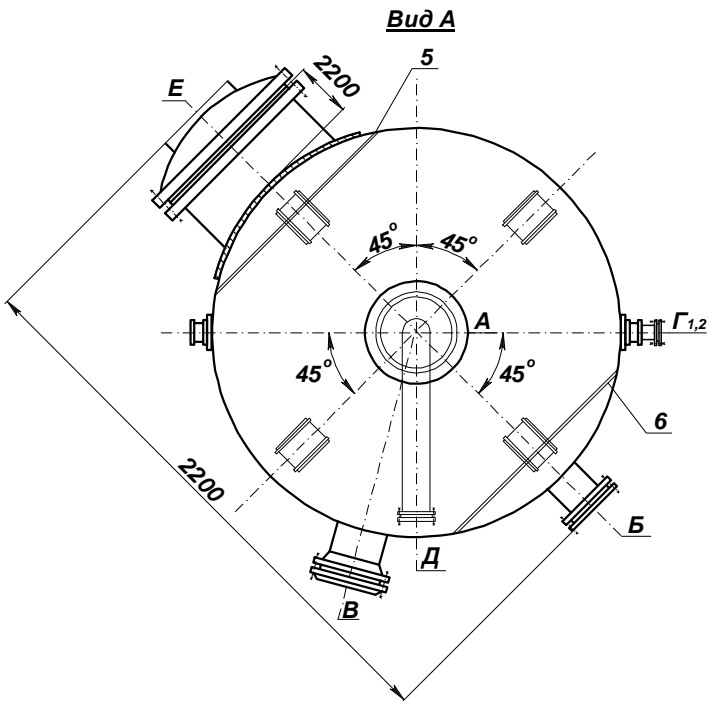
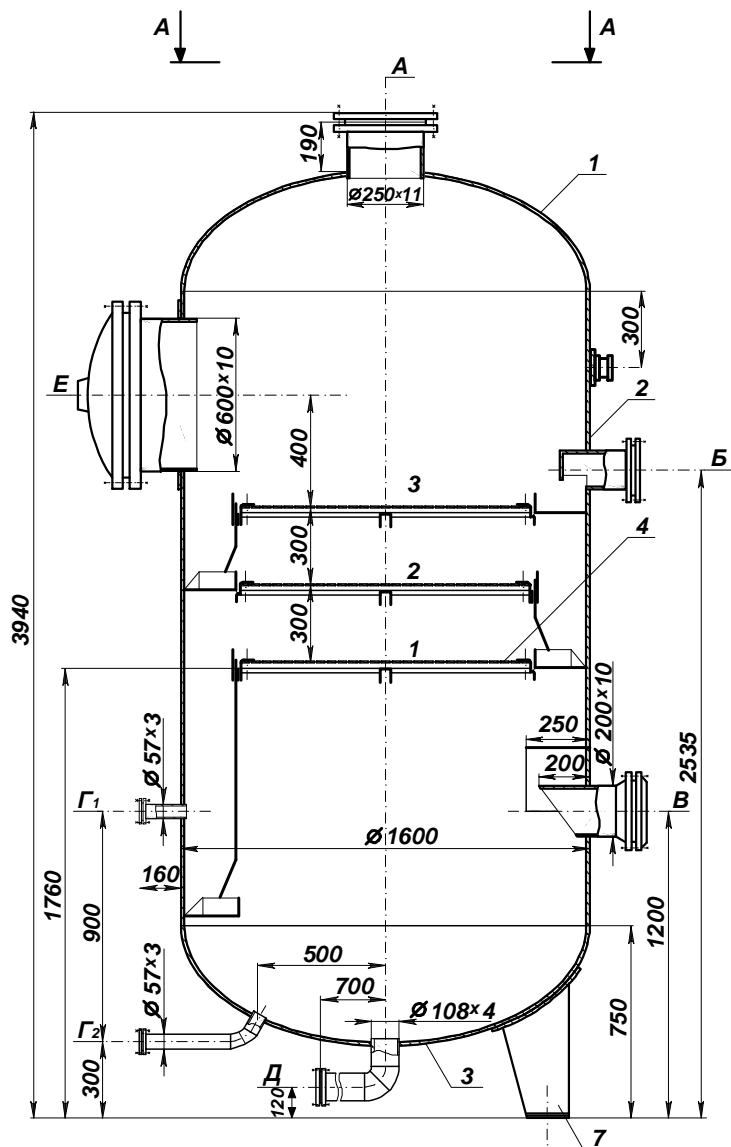
1– опорное устройство; **2**– днище; **3**– охлаждающие змеевики; **4**– корпус; **5**– переточные трубы; **6**– тарелка ситчатая; **7**– сепарационное устройство; **8**– крышка; **9**– кран-укосина $Q=0,5$ т.

Нитрозные газы поступают в нижнюю часть абсорбционной колонны, проходя последовательно 47 тарелок ситчатого типа с отверстиями 2 мм и расстоянием между отверстиями 9 мм. В верхнюю часть колонны подается конденсат водяного пара с температурой не выше 35 °С. Газ, проходя отверстия в тарелке, барботирует через слой кислоты и создает пену с большой поверхностью раздела фаз. Образующаяся на верхней тарелке азотная кислота протекает по переливным устройствам на нижележащие тарелки, двигаясь навстречу потоку нитрозных газов. По мере поглощения оксидов азота массовая концентрация азотной кислоты увеличивается и на выходе из кубовой части колонны составляет 58%. Степень абсорбции оксидов азота должна быть не менее 99%. Для отвода реакционного тепла 23 тарелки снабжены змеевиками, в которые подается оборотная вода с температурой не выше 28°С и давлением не менее 0,5 МПа. Тарелки 1-3 снабжены пятирядными змеевиками, 4 - 14– четырехрядными, 15 - 19, 22, 24, 28 и 31– двухрядными. После абсорбционной колонны оборотная вода подается в холодильники-конденсаторы. В процессе работы на тарелках с концентрацией кислоты 20-30 % происходит образование и накопление хлоридов, которые коррозионно воздействуют на материал абсорбционной колонны. Для предотвращения их накопления и, следовательно, уменьшения коррозионного воздействия, схемой предусмотрен постоянный отвод азотной кислоты с хлоридами с тарелок № 13, 16, 17 и 18 в линию выдачи продукционной кислоты после продувочной колонны. Допустимая массовая концентрация хлоридов на тарелках абсорбционной колонны не более 500 мг/дм³.

Диаметр колонны 3200 мм. Высота 46400 мм. Количество тарелок 47 штук. Среда– нитрозный газ, азотная кислота. Рабочая температура до 50 °С. Рабочее давление до 0,8 МПа. Объем межтрубного пространства 345 м³. Охлаждающие змеевики на 23 тарелках. Поверхность теплообмена 713 м². Среда трубного пространства– вода. Рабочая температура в трубном пространстве до 35 °С. Рабочее давление в трубном пространстве 0,5 МПа. Объем трубного пространства 5,73 м³.

Высота свободного пространства между тарелками, м:

до первой	1,0;
от первой до третьей	1,2;
от третьей до четырнадцатой	1,0;
от четырнадцатой до тридцать седьмой	0,75;
от тридцать седьмой и далее	0,7.



Колонна продувочная (рис. 2.12), (поз. ПК, рис. 2.1) предназначена для отдувки оксидов азота из продукционной кислоты горячим воздухом.

А– выход продувочных газов; *Б*– вход кислоты; *В*– вход воздуха; *Г_{1,2}*– для уровнемера; *Д*– выход кислоты; *Ж*– люк;

1– крышка; *2*– корпус; *3*– днище; *4*– тарелка ситчатая; *5*– слив с тарелок 1, 3; *6*– слив с тарелки 2; *7*– опора.

Отдувка растворенных в азотной кислоте оксидов азота происходит на трех ситчатых тарелках за счет прохождения технологического воздуха от центробежного нагнетателя через продувочную колонну. Диаметр 1600 мм. Высота 3940 мм. Объем 8 м³. Среда– воздух, азотная кислота. Рабочая температура кислоты до 50 °С, воздуха до 143 °С. Рабочее давление воздуха до 0,8 МПа.

Рис. 2.12. Колонна продувочная

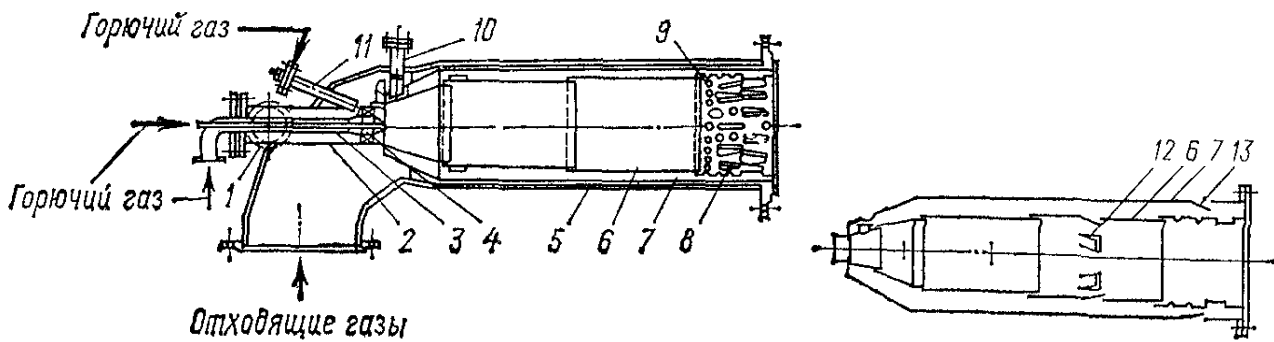


Рис. 2.13. Камера сгорания реактора

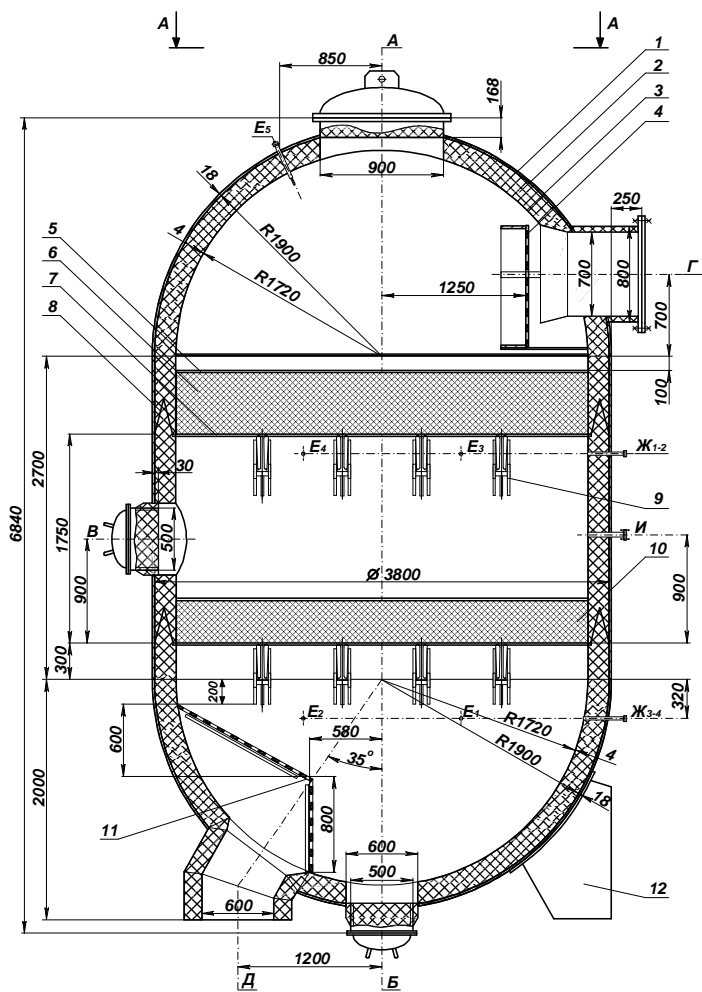
Камера сгорания реактора (рис. 2.13), (поз. КСР, рис. 2.1) предназначена для подогрева хвостовых газов, поступающих в реактор каталитической очистки.

1— штуцер для подвода воздуха к горелкам; 2— рабочая горелка; 3— дежурная горелка; 4— регистр; 5— корпус камеры; 6— жаровая труба; 7— экран; 8— сопла для прохода хвостовых газов; 9— отверстия для прохода хвостовых газов; 10— штуцер; 11— воспламенитель (электрозапал); 12— «просечные» щели на жаровой трубе; 13— «просечные» щели на экране.

Подогрев происходит за счет сжигания природного газа в огневой части камеры сгорания реактора. Диаметр 920 мм. Длина 3556 мм. Среда— хвостовые газы и топочные газы. Рабочая температура до 550 °С. Рабочее давление до 0,8 МПа. Камера сгорания состоит из горелочного устройства (основная 2 и дежурная 3 горелки, воспламенитель 11), лопаток 4 (или регистра) для закручивания потока воздуха, поступающего на горение, жаровой трубы 6, соплового устройства 8, экрана 7, корпуса камеры 5. Горючий газ под давлением подается в горелки 2 и 3. Воздух на горение через штуцер 1 поступает в горелочное устройство, где, проходя через завихрывающие лопатки (регистр) 4, закручивает факел пламени, что обеспечивает лучшее перемешивание горючего газа с воздухом и, следовательно, более полное его сгорание. Хвостовые газы подаются внутрь корпуса камеры 5. Жаровая труба 6, внутри которой происходит сгорание горючего газа (температура факела около 1800°С), охлаждается хвостовыми газами, которые омывают ее наружную поверхность.

Для лучшего охлаждения стенок жаровая труба 6 имеет конструкцию телескопического типа с кольцевыми зазорами шириной 2-3 мм, через которые внутренняя поверхность жаровой трубы омывается кольцевым потоком холодных хвостовых газов. Для снижения температур корпуса камеры 5 между ним и жаровой трубой 6 размещен экран 7. Пройдя это пространство, хвостовые газы через сопла 8 и отверстия 9 смешиваются с продуктами сгорания горючего газа. Сопла 8 входят в жаровую трубу на разную глубину. Система сопел различной длины с различными отверстиями обеспечивает равномерное перемешивание хвостовых газов с продуктами сгорания.

Камера выполнена таким образом, что все ее детали, подвергающиеся наибольшему износу в процессе работы (обгорание и т. п., например, жаровая труба 6 и горелки 2 и 3) могут быть легко заменены. Для наблюдения за факелом пламени в корпусе камеры 5 предусмотрены штуцера 10.



Вид А

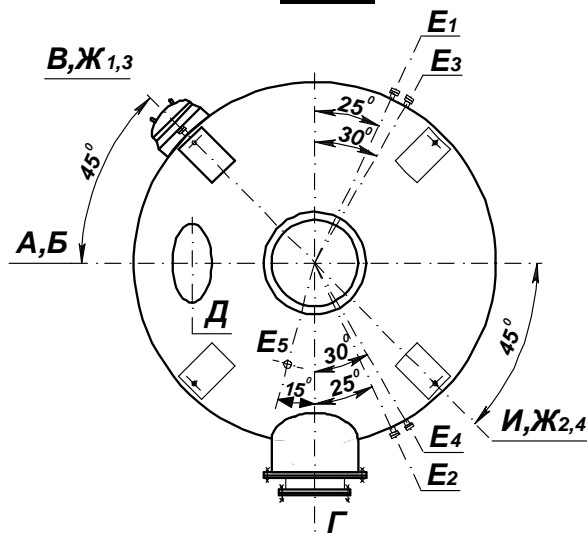


Рис. 2.14. Реактор каталитической очистки

В верхней части реактора и под каждым из слоев катализатора предусмотрены карманы для размещения термопар. На верхнюю полку реактора засыпают 4 м^3 катализатора АПК-2, на нижнюю – $2,5 \text{ м}^3$ таблетированного оксида алюминия. Полки представляют собой колосниковые решетки, уложенные на балки. Диаметр полки 3,44 м.

Реактор каталитической очистки (рис. 2.14), (поз. РКО, рис. 2.1) предназначен для очистки хвостовых газов от оксидов азота.

А – люк; **Б** – люк разгрузочный; **В** – люк; **Г** – вход газа; **Д** – выход газа; **Е₁₋₅** – для термопары; **Ж₁₋₄** – для отбора проб; **И** – для гидроиспытаний.

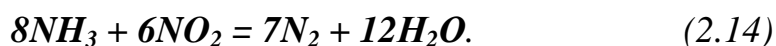
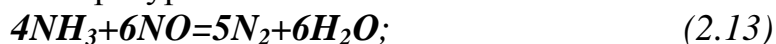
1 – несущий корпус; **2** – набивная теплоизоляция (каолиновое волокно); **3** – внутренний (разгруженный от давления) корпус; **4** – рассекабель; **5** – перфорированная прижимная решетка; **6** – катализатор АПК-2; **7** – колосниковая решетка; **8** – уплотнительная перегородка; **9** – несущие балки; **10** – катализатор Al_2O_3 ; **11** – ситчатые ограждения; **12** – опора.

Очистка хвостовых газов осуществляется путем восстановления оксидов азота природным газом на алюмопалладиевом катализаторе АПК-2. Диаметр 3800 мм. Высота 6840 мм. Объем 60 м^3 . Среда – хвостовой газ, природный газ. Рабочая температура до $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Рабочее давление до 0,8 МПа.

На уровне колосников между внутренним и наружным корпусом установлены уплотнительные пояса для исключения байпаса газов мимо слоя катализатора. Между корпусами размещен теплоизоляционный материал – каолиновое волокно. В корпусе реактора имеются люки для засыпки и выгрузки катализатора.

2.3. Схема УКЛ-7 с низкотемпературным (селективным) каталитическим восстановлением оксидов азота с использованием аммиака

Высокотемпературная очистка хвостовых газов от оксидов азота с использованием природного газа имеет определенные недостатки. Так, вследствие выделения большого количества тепла при выжигании кислорода его содержание в выхлопных газах ограничивают 2,5 - 3,0 об. %, значителен расход природного газа, необходимы затраты на утилизацию тепла. В связи с этим был разработан и применяется в различных производствах (в том числе и в производствах азотной кислоты) способ селективного восстановления оксидов азота. Особенностью этого процесса является взаимодействие используемого восстановителя только с оксидами азота. Таким реагентом, применяемым в промышленной практике, является аммиак. Процесс восстановления оксидов азота протекает в основном до молекулярного азота по реакциям (2.13) и (2.14). Его осуществляют при температурах 200 - 350 °С.



Широкое применение для этой цели получил алюмо-ванадиевый катализатор типа АВК-10, АВК-10М (технические требования, согласно ТУ 28-03-3001-90, приведены в табл. 2.1).

Таблица 2.1

Технические требования на катализатор АВК-10М (согласно ТУ 28-03-3001-90)

№ п/п	Наименование показателя	Нормы
1.	Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы желтого или оранжевого цвета
2.	Массовая доля оксидов ванадия в пересчете на V_2O_5 , %	$13,5 \pm 1,5$
3.	Массовая доля оксидов марганца в пересчете на MnO_2 , %	0,7-1,0
4.	Насыпная плотность, г/дм ³	500-650
5.	Активность катализатора– степень восстановления оксидов азота аммиаком, %, не менее	96,5
6.	Механическая прочность, %, не менее	97
7.	Массовая доля мелочи размером менее 3,0 мм, %, не более	0,7
8.	Размеры гранул, мм: а) длина, не более, б) диаметр	18 5 ± 1

В промышленных условиях при объемной скорости до 15 тыс. ч⁻¹, линейной до 1 м/с и соотношении $[\text{NH}_3] : [\text{NO}_x] = (1,1 - 1,15) : 1$ степень восстановления составляет 98 - 98,5 %. Время пробега катализатора в промышленных условиях 3 года. За этот период степень очистки снижается до 96 %, а остаточное

содержание оксидов азота возрастает с 0,002 - 0,003 до 0,005 об. %. Содержание аммиака в очищенных газах менее 0,01 об. %.

Основными преимуществами низкотемпературного способа очистки перед высокотемпературным являются:

- исключение использования дефицитного и дорогостоящего алюмопалладиевого катализатора марки АПК-2;
- автономность управления агрегатом и разрыв жесткой связи между технологией и газотурбинным агрегатом;
- оптимизация узла абсорбции агрегата за счет появившейся возможности дозирования необходимого количества кислорода в абсорбционную колонну;
- уменьшение расхода природного газа (приблизительно на 18 нм³ на тонну азотной кислоты);
- ликвидация выбросов попутных вредных веществ, сопровождающих процесс высокотемпературной очистки (монооксид углерода, остаточный метан);
- увеличение показателя надежности эксплуатации агрегата за счет исключения высокотемпературного реактора;
- упрощение операции пуска и остановки агрегата с возможным одновременным решением проблемы очистки залповых выбросов при пусках и остановках;
- возможность очистки от оксидов азота на устанавливаемом реакторе селективной очистки вредных выбросов, сопровождающих технологию получения азотной кислоты (воздушных хранилищ и емкостей с азотной кислотой, местные отсосы);

Основными недостатками этого вида очистки являются:

- необходимость дозирования в газ после абсорбционных колонн небольших количеств аммиака с обеспечением равномерного распределения его по потоку газа;
- возможность образования после очистки нитрит-нитратов аммония.

Для исключения последнего поддерживают температуру газов, выбрасываемых в атмосферу (после рекуперационных турбин), выше 180 - 200 °С.

Реализация селективной каталитической очистки на агрегатах УКЛ-7 требует:

- реконструкции существующей камеры сгорания турбины в универсальную камеру (УКСТ), предназначенную для пуска ГТУ и подогрева очищенных хвостовых газов;
- загрузки нового катализатора АВК-10 или АВК-10М;
- монтажа дополнительного трубопровода газообразного аммиака в реактор селективной очистки и узла смешения аммиака с хвостовым газом.

Аппаратурно-технологическое оформление узла селективной каталитической очистки включает в себя:

- реактор селективной очистки (РСО);
- универсальную камеру сгорания турбины (УКСТ);
- смеситель аммиака с хвостовым газом;
- подогрев хвостовых газов.

Реактор селективной очистки.

В качестве реактора селективной очистки используется существующая конструкция реактора высокотемпературной очистки или конструкция окислителя нитрозного газа. В реакторе селективной очистки (PCO) располагается катализатор АВК-10 или АВК-10М.

Универсальная камера сгорания турбины.

Универсальная камера сгорания турбины предназначена для пуска газотурбинной установки и подогрева очищенных хвостовых газов перед турбиной до рабочей температуры 630 - 680 °С в нормальном технологическом режиме.

В качестве универсальной камеры сгорания турбины используется существующая пусковая камера турбины с реконструкцией узла смешения топочного и очищенного хвостового газа с соответствующим изменением входных штуцеров.

Универсальная камера обладает рядом преимуществ:

- работает в стабильном энергетическом режиме при различных режимах работы агрегата;
- на постоянном соотношении газ/воздух, что обеспечивает полноту сгорания природного газа и исключает продуцирование вредных ингредиентов;
- в стабильном аэродинамическом режиме, обеспечивая устойчивость пламени и исключение аварийных остановок по погасанию пламени.

Смеситель аммиака с хвостовым газом.

Струйный смеситель представляет собой плоскую конструкцию из горообразного коллектора с поперечными перфорированными трубками, которая встраивается непосредственно в трубопровод хвостового газа.

Подогрев хвостовых газов.

Подогрев хвостовых газов осуществляется в три ступени.

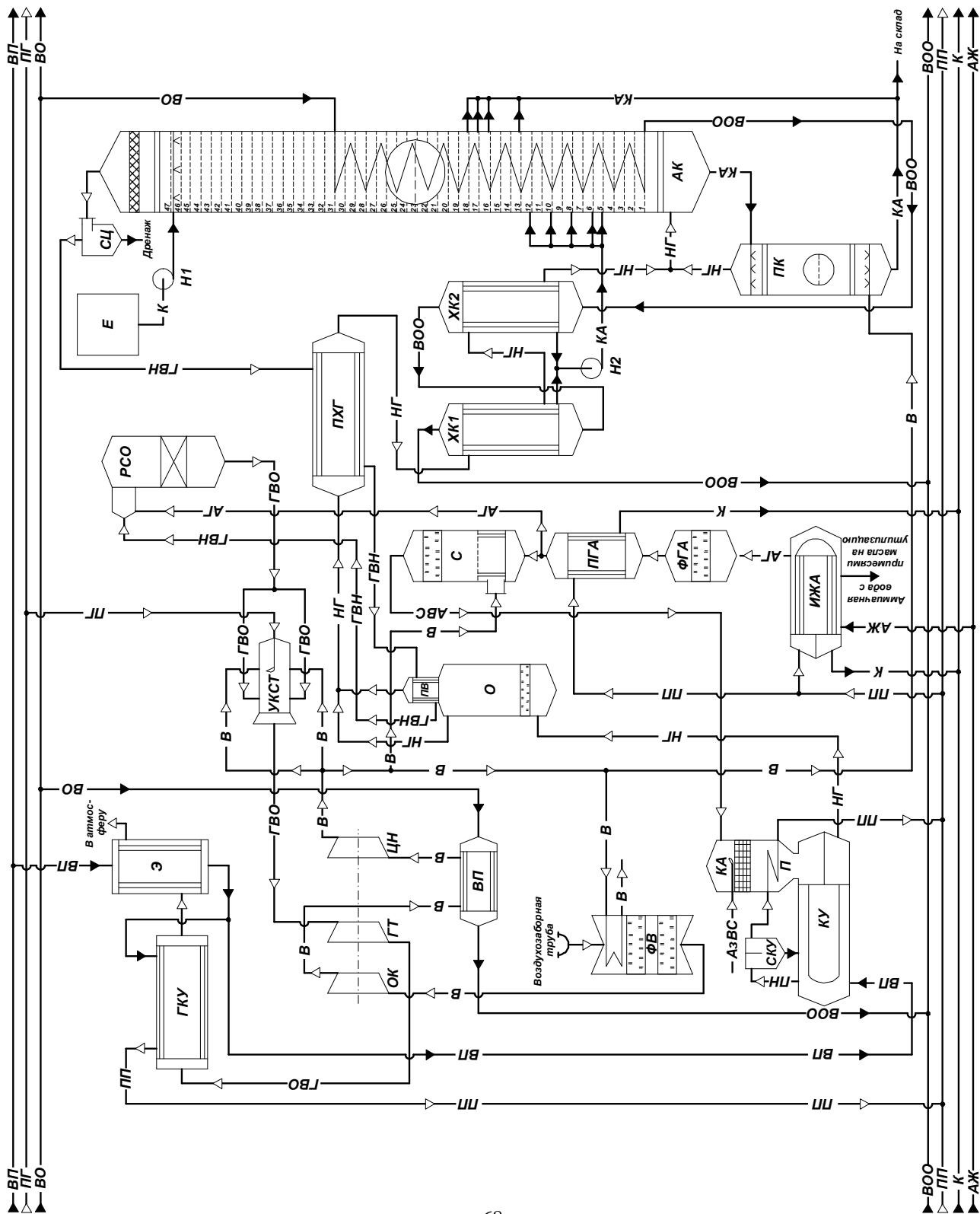
Первая ступень подогрева отходящих газов до 140 °С осуществляется в существующем подогревателе хвостовых газов (ПХГ).

В качестве второй ступени подогрева хвостовых газов перед PCO до 260-320 °С используются либо существующая камера сгорания реактора (КСР); либо существующая конструкция подогревателя воздуха (ПВ).

В качестве третьей ступени подогрева хвостовых газов перед турбиной до 670 - 710 °С используется универсальная камера сгорания турбины (УКСТ).

Технологический процесс получения неконцентрированной азотной кислоты по схеме унифицированной комплексной линии под давлением 0,716 МПа с низкотемпературным (селективным) каталитическим восстановлением оксидов азота с использованием аммиака представлен на рис. 2.15.

Рис. 2.15. Технологическая схема производства азотной кислоты УКЛ-7 с низкотемпературным (селективным) каталитическим восстановлением оксидов азота с использованием аммиака



2.4. Описание технологической схемы (АК-72)

Технологический процесс получения неконцентрированной азотной кислоты по схеме АК-72 (рис. 2.16) состоит из следующих стадий:

- подготовка и сжатие воздуха;
- подготовка газообразного аммиака;
- подготовка аммиачно-воздушной смеси;
- конверсия аммиака;
- утилизация тепла производства;
- охлаждение нитрозного газа низкого давления;
- промывка и сжатие нитрозного газа;
- охлаждение нитрозного газа высокого давления;
- абсорбция оксидов азота;
- каталитическая очистка выхлопных газов от остаточных оксидов азота;
- рекуперация энергии очищенного выхлопного газа;
- хранение и выдача продукционной кислоты;
- обратное водоснабжение.

Условные изображения трубопроводов на технологической схеме производства неконцентрированной азотной кислоты АК-72 (рис. 2.16): **АЖ**– аммиак жидкий; **АГ**– аммиак газообразный; **В**– воздух; **АзВС**– азотоводородная смесь; **НГ**– нитрозный газ; **КА**– кислота азотная; **ПГ**– природный газ; **ГВН**– газ выхлопной нитрозный; **ГВО**– газ выхлопной очищенный; **ЧОВ**– частично обессоленная вода; **ВЗ**– вода захоложенная; **К**– конденсат; **ВО1**– вода обратная (P= 0,39 МПа); **ВО2**– вода обратная (P= 0,69 МПа); **ВОО**– вода обратная (возврат); **КВ**– котловая вода; **ДВ**– деаэрационная вода; **ПВС**– пароводяная смесь; **П1**– пар (P= 0,98 МПа; t= 250 °С); **П2**– пар (P= 3,82 МПа; t= 400 - 450 °С).

Перечень основных составных частей и элементов на технологической схеме производства неконцентрированной азотной кислоты АК-72 (рис. 2.16): **Н1**– насос для циркуляции захоложенной воды; **ИЖА**– испаритель жидкого аммиака; **Р**– ресивер; **ФГА**– фильтр газообразного аммиака; **ПГА1-2**– подогреватели газообразного аммиака; **АЕА**– аварийная емкость аммиака; **ОК**– осевой компрессор; **ГТ**– газовая турбина; **НН**– нитрозный нагнетатель; **ПТ**– паровая турбина; **ФВ**– фильтр воздуха; **ФАЗВС**– фильтр азотоводородной смеси; **КА**– контактный аппарат; **КУ**– котел-утилизатор; **Ш**– шламоуловитель; **П**– пароохладитель; **БКУ**– барабан котла-утилизатора; **Н-2**– насос циркуляционный; **СНП**– сепаратор непрерывных продувок; **ДК**– деаэрационная колонка; **ДБ**– деаэрационный бак; **Н-3**– насос питательной воды; **ВЭ**– водяной экономайзер; **ХАК1-2**– холодильники азотной кислоты; **Л**– ловушка; **ПЧОВ**– подогреватель частично обессоленной воды; **ГП**– газовый промыватель; **ХНГ1**– холодильник нитрозного газа 1 ступени; **ХНГ2**– холодильник нитрозного газа 2 ступени; **ХНГ3**– холодильник нитрозного газа; **АК**– абсорбционная колонна; **Н4**– циркуляционный насос азотной кислоты; **РКО**– реактор каталитической очистки; **ПЗВ**– подогреватель захоложенной воды; **БЧОВ**– бак частично обессоленной воды; **Н-5**– насос парового конденсата; **ПК**– продувочная колонна; **ХЧОВ**– хо-

лодильник частично обессоленной воды; **ПВГ**– подогреватель выхлопного газа; **Н-6,9**– насосы азотной кислоты; **ЕАК**– емкость (хранилище) азотной кислоты; **К**– конденсатор пара; **Н-7,8**– насосы для подачи оборотной воды; **Г**– градирня.

Основные показатели технологического режима.

Концентрация продукционной кислоты, мас. %	58-60.
Содержание, об. %:	
аммиака в аммиачно-воздушной смеси	9,6–10,5;
оксидов азота после абсорбционной колонны	менее 0,10;
оксидов азота после реактора каталитической очистки	менее 0,005.
Температура, °С:	
сжатого воздуха	130-205;
воздуха на входе в продувочную колонну	до 80;
жидкого аммиака на входе в цех	минус 25 – +10;
газообразного аммиака на выходе из испарителя	10–16;
газообразного аммиака после подогревателей	75–120;
контактирования	840–880;
нитрозного газа:	
на выходе из котла-утилизатора	не более 400;
на выходе из экономайзера	не более 250;
на выходе из подогревателя частично обессоленной воды	130–175;
на выходе из холодильника нитрозного газа 1 ступени	не более 65;
на выходе из газового промывателя	40–50;
на выходе из нитрозного нагнетателя	190–220;
на выходе из холодильника нитрозного газа	160–165;
на выходе из холодильника нитрозного газа 2 ступени	не более 65;
под 1 тарелкой абсорбционной колонны	не более 65;
сжатого выхлопного газа:	
на выходе из абсорбционной колонны	не более 45;
на выходе из подогревателя	450-520;
на выходе из реактора каталитической очистки	750-770;
расширенного выхлопного газа:	
на выходе из турбины низкого давления	370–420;
на выходе из подогревателя перед выхлопной трубой	170-220;
конденсата водяного пара на орошение абсорбционной колонны	не более 35;
захоленной воды на входе в испаритель жидкого аммиака	15-25;
захоленной воды на выходе из испарителя жидкого аммиака	10-20;
оборотной воды на входе в охлаждающие змеевики абсорбционной колонны	не более 27;
оборотной воды на выходе из охлаждающих змеевиков абсорбционной колонны	$t_{\text{входа}} + (5-6^{\circ}\text{C})$;
питательной воды на выходе из деаэрационного бака	102-104;
питательной воды на входе в водяной экономайзер	145-150;

питательной воды на выходе из водяного экономайзера перегретого пара	250-260; 440±10.
Давление, МПа	
воздуха на входе в контактные аппараты	0,2–0,37;
жидкого аммиака на входе в цех	1,3 - 2,0;
жидкого аммиака в испарителе жидкого аммиака	0,44–0,59;
газообразного аммиака после подогревателей	0,44÷0,59;
аммиачно-воздушной смеси в контактном аппарате перегретого пара	0,20–0,37; 3,82;
нитрозного газа на входе в нитрозный нагнетатель	0,14–0,31;
нитрозного газа на выходе из нитрозного нагнетателя	0,65–1,14;
оборотной воды на входе в охлаждающие змеевики абсорбционной колонны	не более 0,71;
природного газа на входе в фильтр природного газа	0,4–0,6.
Расходные коэффициенты на 1 т 100 % азотной кислоты.	
Аммиак (100%), кг	289.
Платиноидный катализатор, г:	
безвозвратные потери	0,125.
Палладированный катализатор в пересчете на металлический палладий (безвозвратные потери), г	0,03.
Непалладированный катализатор (оксид алюминия), г	26.
Вода, м ³ :	
химически очищенная (обессоленная) вода	1,57;
конденсат водяного пара	0,35;
оборотная охлаждающая вода (нагрев на 7°С)	136.
Природный газ, м ³	97.
Электроэнергия, кВт-ч	18,0.
Выдача пара в заводскую сеть, ГДж	4,261.

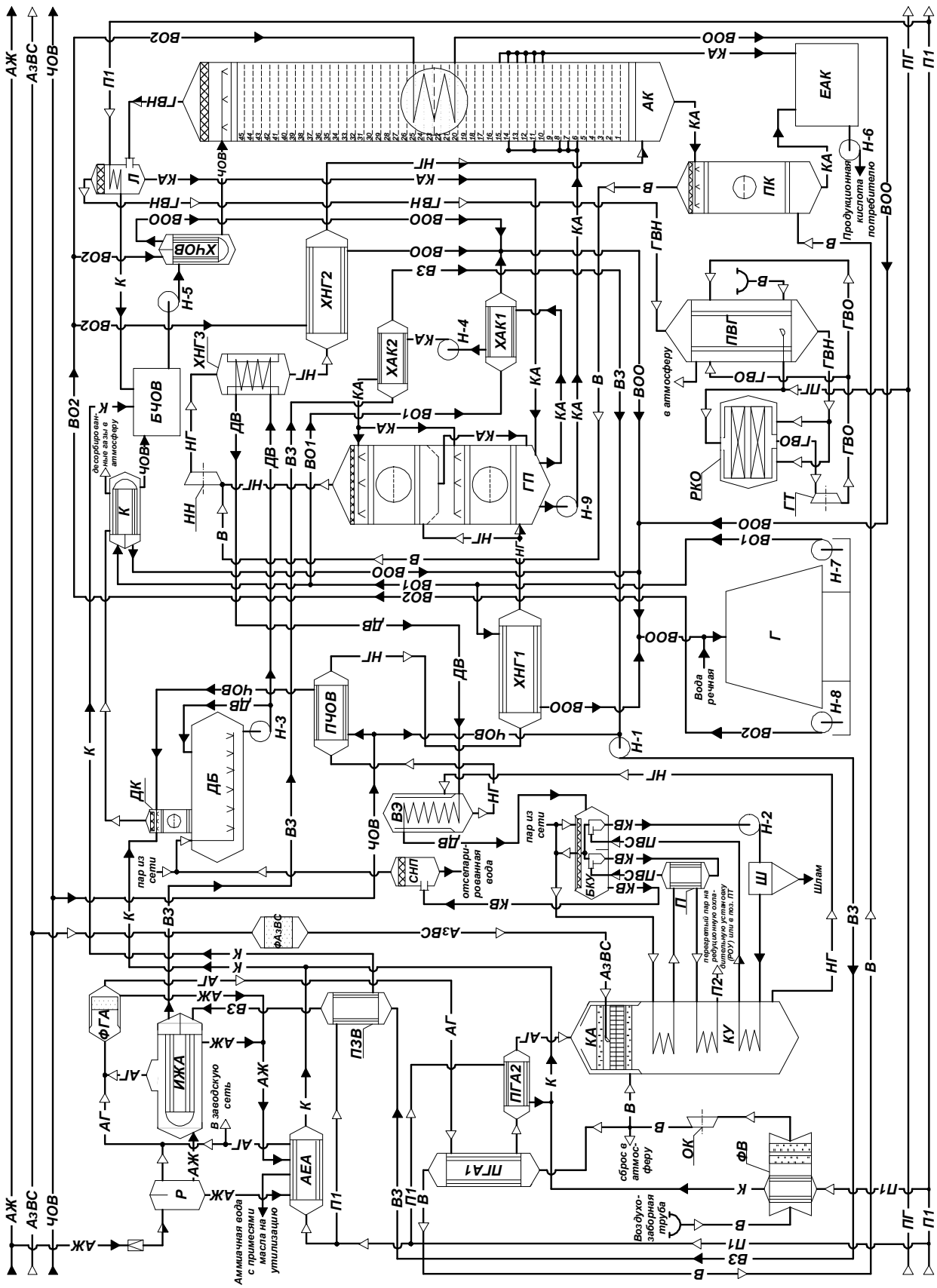


Рис. 2.16. Технологическая схема производства неконцентрированной азотной кислоты АК-72

Подготовка и сжатие воздуха

Необходимый для производства воздух забирается из атмосферы через воздухозаборную трубу и очищается от пыли и механических загрязнений в двухступенчатом фильтре поз. ФВ с подогревателем. Подогрев воздуха осуществляется паром и включается при температуре воздуха плюс 5 °С и ниже. При относительной влажности выше 95 % подогрев осуществляется на 10-15 °С, а при относительной влажности выше 75 % на 5-6 °С. Теплообменная поверхность подогревателя рассчитана на подогрев воздуха на 7 °С при проектной нагрузке осевого компрессора.

Очищенный воздух всасывается осевым компрессором поз. ОК комплексного машинного агрегата ГТТ-12 и сжимается до давления 0,2-0,37 МПа. Температура воздуха при сжатии повышается до 130-205 °С. Из осевого компрессора воздух двумя основными потоками подается в рубашки двух контактных аппаратов поз. КА 1-2. Третий поток – добавочный воздух – подается через подогреватель аммиака поз. ПГА1 в продувочную колонну для отдувки растворенных в кислоте оксидов азота. Часть воздуха может подаваться в нитрозный нагнетатель поз. НН по байпасной линии, минуя поз. ПГА1 и поз. ПК, для исключения перегрева кислоты в поз. ПК.

Подготовка газообразного аммиака

Жидкий аммиак подается в цех со склада жидкого аммиака под давлением 1,3-2,0 МПа с температурой минус 25 ÷ плюс 10 °С. Перед подачей в испарительную установку жидкий аммиак дросселируется до давления 0,44-0,59 МПа регулирующими клапанами. При понижении давления за счет дросселирования, часть жидкого аммиака испаряется. Парожидкостная смесь поступает в ресивер поз. Р, где происходит разделение жидкого и газообразного аммиака. Из ресивера поз. Р жидкий аммиак перетекает в испарители поз. ИЖА 1-2, а газообразный аммиак направляется в общий коллектор газообразного аммиака. Ресивер и испарители установлены так, чтобы уровни в них при работе были одинаковыми, как в сообщающихся сосудах. Испарение жидкого аммиака происходит в испарителях поз. ИЖА 1-2 при температуре 10-16 °С захлажденной водой.

Захлажденная вода для испарения аммиака с помощью насоса поз. Н-1 циркулирует в замкнутой системе: испарители аммиака поз. ИЖА 1-2 – холодильники азотной кислоты поз. ХАК 2 – поз. Н-1 – теплообменник поз. ПЗВ.

Захлажденная вода, нагретая до 15-25 °С, поступает в испарители через нижний штуцер крышки. В крышках установлены перегородки и вода, проходя по трубкам, совершает 8 ходов, что способствует увеличению ее движения и выходит через верхний штуцер той же крышки с температурой 10-20 °С.

Баланс тепла и регулирование давления аммиака в испарителях осуществляется подогревом захлажденной воды в теплообменнике поз. ПЗВ паром с давлением 0,98 МПа и температурой 250 °С. Система циркуляции заполняется частично обессоленной водой (ЧОВ) из сети и подпитывается холодной или горячей ЧОВ.

Жидкий аммиак, поступающий в цех, содержит примеси воды, масла, железа и требует очистки перед подачей его на контактирование. Для предотвращения накопления воды и масла в испарителях, часть жидкого аммиака непрерывно выводится в аварийную емкость аммиака поз. АЕА, где нагревается за счет подачи пара давлением 0,98 МПа и температурой 250 °С в змеевик. Полученный в емкости поз. АЕА газообразный аммиак с температурой 50-100 °С выдается в заводскую сеть газообразного аммиака или в линию газообразного аммиака после ресивера поз. Р. Аммиачная вода с примесью масла и аммиака по мере накопления утилизируется.

Газообразный аммиак из испарителей поз. ИЖА 1-2 и ресивера поз. Р с температурой насыщения поступает на очистку в двухступенчатые фильтры поз. ФГА 1-2. Масло, задерживающееся в фильтрах, смывается жидким аммиаком, поступающим в виде брызг с газообразным аммиаком. В агрегате устанавливаются 2 параллельно работающих фильтра. Масло с жидким аммиаком, катализаторной пылью и другими механическими примесями стекает по дренажным трубкам в общий коллектор, по которому отводится в емкость поз. АЕА. Концентрация масла в газообразном аммиаке после фильтрации допускается не более 2 мг/м³, механических примесей не более 0,007 мг/м³.

Очищенный газообразный аммиак из фильтров поз. ФГА 1-2 направляется в подогреватель поз. ПГА1, где нагревается до 75-120 °С добавочным воздухом, поступающим от осевого компрессора в продувочную колонну поз. ПК. При недостатке тепла добавочного воздуха, а также при выдаче газообразного аммиака в заводскую сеть при остановленном агрегате газообразный аммиак дополнительно нагревается, в теплообменнике поз. ПГА2 за счет подачи пара с параметрами давление 0,98 МПа и температурой 250 °С. Из теплообменника поз. ПГА2 газообразный аммиак подается в смесители контактных аппаратов.

Подготовка аммиачно-воздушной смеси и конверсия аммиака

Подготовка аммиачно-воздушной смеси и окисление аммиака кислородом воздуха с получением оксидов азота производятся в контактном аппарате поз. КА, который конструктивно совмещен с котлом-утилизатором поз. КУ 1-2. Газообразный аммиак подается на смешение в таком количестве, чтобы его концентрация в аммиачно-воздушной смеси была в пределах 9,6-10,5 об. %. Приготовленная в смесителях аммиачно-воздушная смесь очищается в фильтрах контактного аппарата от аэрозолей и других примесей.

Очищенная аммиачно-воздушная смесь через распределительную решетку поступает на катализатор для окисления аммиака в оксид азота, представляющий собой сетки из промотированной платины. Стандартная масса одной сетки из сплава №5 (Pt + 16-20% Pd + 2-3% Rh + до2% Ru) 10696 грамм. Межрегенерационный пробег платиноидных сеток – три месяца, до сдачи в аффинаж – шесть месяцев (до 4800 ч). На технологической линии установлено параллельно 2 контактных аппарата. В каждом контактном аппарате устанавливается 7 сеток из проволоки диаметром 0,092 мм с размером стороны ячейки 0,22 мм, числом ячеек 1024 шт. на 1 см² (ГОСТ 3193–74). Температура контактирования

поддерживается на сетках в пределах 840-880 °С. Повышение температуры свидетельствует об увеличении концентрации аммиака в аммиачно-воздушной смеси.

Розжиг контактных аппаратов осуществляется подачей азотоводородной смеси, поступающей из производства аммиака. Перед подачей в контактный аппарат, азотоводородная смесь очищается от примесей в фильтре поз. ФАЗС. В контактных аппаратах в оксид азота NO окисляется до 96,5 % подаваемого аммиака. Образовавшийся нитрозный газ с температурой до 880 °С и концентрацией оксида азота до 9,1-10,0 об. %, поступает в котел-утилизатор поз. КУ, расположенный непосредственно под контактным аппаратом.

Утилизация тепла производства

Тепло нитрозного газа используется в котлах-утилизаторах для выработки перегретого пара давлением 3,82 МПа и температурой 400-450 °С, нитрозный газ при этом охлаждается до 380 °С. При охлаждении нитрозного газа часть оксида азота NO окисляется присутствующим в газе кислородом до диоксида азота NO₂. В состав котла-утилизатора входят :

- испарительные пакеты и пароперегреватель поз. КУ 1-2;
- барабан с сепарационным устройством поз. БКУ 1-2;
- шламоуловитель поз. Ш 1-2;
- промежуточный пароохладитель поз. П 1-2;
- водяной экономайзер поз. ВЭ.

В испарительных пакетах котла-утилизатора поз. КУ осуществляется испарение воды, в барабанах котла-утилизатора поз. БКУ разделение водно-паровой смеси, а в пароперегревателе поз. КУ– перегрев насыщенного пара.

Для питания котлов применяется ЧОВ, поступающая из цеха водоподготовки. Поступающая ЧОВ подогревается в кожухотрубчатом теплообменнике поз. ПЧОВ до 95 °С за счет использования тепла нитрозного газа. Подогретая ЧОВ направляется в деаэрационный бак поз. ДБ, снабженный деаэрационной колонкой поз. ДК, где происходит удаление растворенных газов. В деаэрационной колонке ЧОВ проходит сверху вниз две тарелки (первая из которых является распределительной) и нагревается до кипения острым паром низкого давления, поступающим из деаэрационного бака поз. ДБ. При этом из нее выделяются растворенные газы: кислород, углекислота, инертны. Для дополнительной деаэрации в нижней части деаэратора предусмотрено барботажное устройство. В деаэраторе поддерживается давление 0,02 МПа. Пар из деаэрационной колонки конденсируется в конденсаторе поз. К. Конденсат направляется в емкость поз. БЧОВ, десорбированные из ЧОВ газы сбрасываются в атмосферу.

Из деаэрационного бака деаэрированная питательная вода с температурой 102-104 °С, с концентрацией кислорода не более 30 мкг/дм³ и углекислоты– "отсутствие" насосами поз. Н-3 через теплообменники поз. ХНГЗ и экономайзер поз. ВЭ подается в сепарационные барабаны котлов-утилизаторов поз. БКУ. В теплообменнике поз. ХНГЗ питательная вода подогревается нитрозным газом

до температуры 145-150 °С. Из поз. ХНГЗ питательная вода поступает в экономайзер поз. ВЭ, где нагревается нитрозными газами до температуры 250-260 °С. В свободном объеме экономайзера происходит дальнейшее окисление оксида азота до диоксида азота.

Из экономайзера поз. ВЭ питательная вода поступает в сепарационные барабаны котлов-утилизаторов поз. БКУ, откуда котловая вода циркуляционным насосом поз. Н-2 прокачивается через испарительные змеевики. Образующаяся пароводяная эмульсия содержит до 15 % насыщенного пара. Разделение пароводяной эмульсии происходит внутри циклонов сепарационного барабана. Освободившаяся от пузырьков пара котловая вода из сепарационного барабана снова поступает на циркуляционные насосы поз. Н-2, т.е. осуществляется контур принудительной циркуляции. Кратность циркуляции зависит от производительности насосов поз. Н-2. Снижение кратности циркуляции может привести к выходу из строя испарительных змеевиков котла.

Водяное пространство сепарационных барабанов разделено на чистый и солевой отсеки. Принудительная циркуляция осуществляется из чистого отсека. Очистка циркулирующей котловой воды производится в шламоуловителе поз. Ш. Для уменьшения отложения солей на стенках котельного агрегата в барабаны непрерывно подается фосфатная добавка из расчета создания постоянной массовой концентрации тринатрийфосфата в продувочной воде в пределах 15-50 мг/дм³ (пересчете на PO₄⁻³). Фосфатирование осуществляется для создания в котловой воде условий, при которых соли жесткости выделялись бы в форме не прикипающего шлама, который через шламоуловители поз. Ш, направляется на утилизацию.

Полученный при разделении пароводяной эмульсии насыщенный пар через каплеотбойное устройство сепарационного барабана поступает в двухступенчатый пароперегреватель, где перегревается до 400-450 °С. Поступление котловой воды из парохладителя в солевой отсек сепарационного барабана осуществляется контуром естественной циркуляции, т.е. за счет уменьшения плотности котловой воды при ее вскипании в результате нагрева перегретым паром. Солевой отсек сепарационного барабана питается котловой водой из чистого отсека. Непрерывная продувка котлов-утилизаторов осуществляется из солевого отсека. Продувочная вода из солевого отсека сепарационных барабанов поступает в сепаратор непрерывных продувок поз. СНП, в котором за счет снижения давления вода вскипает, пар вторичного вскипания поступает в деаэрационный бак. Отсепарированная вода перед сбросом в промливневую канализацию разбавляется оборотной водой до температуры не более 40 °С.

Перегретый пар с температурой 400-450 °С и давлением 3,82 МПа выдается в сеть пара давлением 2,65 МПа через редуцирующую охлаждающую установку (РОУ), где редуцирующим клапаном понижается его давление, а температура пара снижается в охладителе пара до 295-305 °С за счет впрыска насосом ЧОВ. Схемой предусмотрена возможность выдачи пара 2,65 МПа после РОУ в сеть пара 0,98 МПа, подачи пара давлением 3,82 МПа из котлов-утилизаторов в паровую турбину поз. ПТ агрегата ГТТ-12. Отработанный пар после паровой

турбины через охлаждающую установку, выдается в заводскую сеть давлением 0,98 МПа и температурой 250 °С или в атмосферу.

Охлаждение нитрозного газа низкого давления

Из котлов-утилизаторов нитрозный газ с температурой до 400 °С двумя потоками поступает в экономайзер поз. ВЭ, где охлаждается до температуры не более 250 °С питательной водой, которая нагревается перед подачей в котлы-утилизаторы до 250-260 °С. Дальнейшее охлаждение нитрозного газа до 130-175 °С производится в подогревателе ЧОВ поз. ПЧОВ и далее до 65 °С в холодильнике нитрозного газа 1 ступени поз. ХНГ1 оборотной водой.

При прохождении нитрозного газа по тракту от экономайзера поз. ВЭ до холодильника нитрозного газа 1 ступени поз. ХНГ1 происходит дальнейшее окисление оксида азота до диоксида азота, а при охлаждении нитрозного газа в холодильнике нитрозного газа 1 ступени поз. ХНГ1 происходит конденсация водяных паров и образование азотной кислоты концентрацией 35 мас. %, которая самотеком поступает в кубовую часть газового холодильника-промывателя поз. ГП.

Промывка и сжатие нитрозного газа

После холодильника нитрозного газа поз. ХНГ1 охлажденный нитрозный газ поступает в газовый холодильник-промыватель поз. ГП для отмывки нитрозного газа от имеющегося в его составе аммиака охлажденной азотной кислотой, поступающей из холодильника-конденсатора нитрозного газа 1 ступени поз. ХНГ1. Газовый холодильник-промыватель поз. ГП представляет собой двухсекционный тарельчатый аппарат. Отмывка нитрозного газа происходит за счет непосредственного контакта нитрозных газов на ситчатых тарелках с предварительно охлажденным конденсатом азотной кислоты.

Из кубовой части газового промывателя конденсат азотной кислоты поступает в выносные теплообменники поз. ХАК 1 и ХАК 2, где охлаждается вначале в теплообменнике поз. ХАК 1 оборотной водой с давлением 0,39 МПа, затем в теплообменнике поз. ХАК 2 захлажденной водой до температуры 35-36 °С. Циркуляция азотной кислоты производится насосом поз. Н-4 по схеме: газовый промыватель поз. ГП → холодильник азотной кислоты I ступени поз. ХАК 1 → кислотный насос поз. Н-4 → холодильник азотной кислоты II ступени поз. ХАК 2 → газовый промыватель поз. ГП.

Для поддержания постоянного уровня в кубе поз. ГП избыток конденсата азотной кислоты насосом поз. Н-9 откачивается в абсорбционную колонну поз. АК на 6-8 тарелку и 11, 14 тарелки с кислотой, соответствующей концентрации.

Отмывка нитрозного газа от аммиака производится для предупреждения образования отложений нитрат-нитритных солей в нитрозном нагнетателе и коммуникациях его обвязки, которые могут разлагаться со взрывом. В кислой среде куба поз. ГП нитрит аммония разлагается по реакции:



Поэтому при пуске агрегата, особенно на новых сетках, необходимо следить, чтобы в ГП была азотная кислота, не допуская снижения ее концентрации «проскочившим» аммиаком менее 35%. В верхней части газового холодильника-промывателя поз. ГП происходит сепарация нитрозного газа от капель кислоты с помощью каплеотбойника. Промытый от аммиака, охлажденный до 40-50 °С и отсепарированный от капель кислоты нитрозный газ из газового холодильника-промывателя поз. ГП поступает в нитрозный нагнетатель поз. НН, где дожимается до 0,98 МПа. Сюда же подается добавочный воздух из продувочной колонны. При нормальной работе агрегата для предупреждения накопления в нитрожном нагнетателе солевых отложений следует проводить его промывку не реже одного раза в смену по 1 часу.

Охлаждение нитрозного газа высокого давления

При сжатии в нитрожном нагнетателе температура нитрозного газа повышается до 190-220 °С. Съем этой теплоты и теплоты окисления оксида азота до диоксида по тракту от нитрожного нагнетателя до входа в абсорбционную колонну поз. АК производится деаэрированной питательной водой в теплообменнике поз. ХНГ3 до 160-165 °С и оборотной водой высокого давления в холодильнике нитрозного газа второй ступени поз. ХНГ2 до 65 °С.

Абсорбция оксидов азота

После холодильника нитрозного газа 2 ступени поз. ХНГ2 нитрозный газ с температурой до 65 °С и давлением 0,98 МПа поступает в абсорбционную колонну поз. АК для поглощения оксидов азота водой с получением азотной кислоты. На верхнюю тарелку из емкости поз. БЧОВ насосом поз. Н-5 подается охлажденная в теплообменнике поз. ХЧОВ улучшенная вода частично обессоленная. Протекая сверху вниз по тарелкам абсорбционной колонны, она поглощает оксиды азота с образованием азотной кислоты, которая собирается в кубе колонны поз. АК. Выхлопной газ на выходе из абсорбционной колонны содержит до 0,10 об. % оксидов азота.

Для предотвращения хлоридной коррозии конструкций абсорбционной колонны в районе 10-15 тарелок, где происходит накопление хлоридов при концентрации кислоты в пределах 22-32 %, часть кислоты с указанных тарелок периодически отводится в емкость (хранилище) азотной кислоты поз. ЕАК. Периодичность и количество отводимой кислоты зависят от концентрации хлоридов и должны обеспечивать их массовую концентрацию в кислоте на этих тарелках не более 400 мг/дм³.

Из кубовой части абсорбционной колонны кислота направляется в продувочную колонну поз. ПК для отдувки растворенных в кислоте оксидов азота (химически не связанных). Продувка осуществляется добавочным воздухом, поступающим из осевого компрессора поз. ОК и предварительно охлажденным до 80 °С в подогревателе газообразного аммиака поз. ПГА1. Газы из продувочной колонны поз. ПК подаются в нитрозный нагнетатель, где смешиваются с основным количеством нитрозного газа, поступающим с газового промывателя

поз. ГП. Регулирование расхода добавочного воздуха в продувочную колонну осуществляется в зависимости от нагрузки агрегата и концентрации кислорода в выхлопных газах перед реактором каталитической очистки, которая не должна превышать 2,7 об. %.

Каталитическая очистка выхлопных газов от остаточных оксидов азота

Из абсорбционной колонны поз. АК выхлопной газ с температурой до 45 °С и остаточным содержанием оксидов азота до 0,10 об. % направляется в ловушку Л, где он сепарируется от капель азотной кислоты, уносимых газом из абсорбционной колонны. Сепарация капель азотной кислоты происходит за счет уменьшения скорости и изменения направления движения газа. Из нижней части ловушки кислота отводится в кубовую часть газового холодильника-промывателя поз. ГП. Чтобы в процессе дальнейшей транспортировки выхлопного газа не происходила капельная конденсация, в верхней части ловушки установлен титановый теплообменник, в котором выхлопной газ подогревается паром давлением 0,98 МПа на 10-15 °С. Отделение капель жидкости и подогрев выхлопного газа производится для защиты от коррозии конвекционных змеевиков подогревателя выхлопных газов поз. ПВГ.

Из ловушки поз. Л выхлопной газ с температурой до 55 °С и давлением до 0,98 МПа поступает в подогреватель выхлопного газа поз. ПВГ, где нагревается до 450-520 °С и поступает в реактор поз. РКО для каталитического восстановления оксидов азота, содержащихся в выхлопном газе, на палладинированном катализаторе с помощью природного газа. Восстановление оксидов азота производится на катализаторе при температуре 750-770 °С. Верхний слой – палладинированный оксид алюминия (АПК-2 или АПЭК-0,5) (загрузка 8,4 т), нижний слой – оксид алюминия (загрузка 8,2 т). Рабочее давление в реакторе до 0,98 МПа.

Выхлопной газ входит в кольцевое пространство реактора поз. РКО между корпусом и внутренним защитным кожухом, охлаждая стенки реактора, и поступает в смеситель, где смешивается с природным газом в соотношении 0,525-0,600 к расходу кислорода в газе после абсорбционной колонны. Смешанный с природным газом выхлопной газ подается в реактор непосредственно на слой катализатора. По мере дезактивации катализатора его температура зажигания повышается до значения более 500 °С. В этом случае предусматривается подача азотоводородной смеси в реактор совместно с природным газом. Подача азотоводородной смеси предусмотрена через распределитель непосредственно над слоем катализатора. При розжиге реактора в распределитель подается азотоводородная смесь, и температуру в реакторе поднимают до 450- 500 °С, после чего подается природный газ. Для измерения температуры в каждом слое катализатора установлены термодпары. Концентрация оксидов азота в очищенном выхлопном газе после реактора поз. РКО должна быть не более 0,005 об. %.

Рекуперация энергии очищенного выхлопного газа

Очищенный выхлопной газ после реактора каталитической очистки с температурой не более 750-770 °С подается в газовую турбину поз. ГТ комплексного машинного агрегата ГТТ-12. Тепловая и кинетическая энергия очищенного выхлопного газа преобразуется в механическую энергию на валу турбины. Рекуперативная турбина вращает осевой воздушный компрессор поз. ОК и нитрозный нагнетатель поз. НН. Таким образом, замыкается энергетический баланс агрегата. В газовой турбине поз. ГТ давление очищенного выхлопного газа снижается до 2,9-4,5 кПа, а температура до 370-420 °С.

После газовой турбины очищенный выхлопной газ поступает в конвективную зону подогревателя выхлопного газа поз. ПВГ, где происходит нагрев выхлопного газа, идущего из абсорбционной колонны поз. АК на каталитическую очистку. Охлажденный до температуры 170-220 °С очищенный выхлопной газ из подогревателя поз. ПВГ выбрасывается в атмосферу через выхлопную трубу высотой 150 метров. Концентрация оксидов азота в выбрасываемом выхлопном газе возрастает до 0,008 об. %, против 0,005 об. % после каталитической очистки в связи с незначительным образованием их в подогревателе поз. ПВГ при сжигании природного газа.

Хранение и выдача продукционной кислоты

Для хранения продукционной кислоты установлены хранилища из нержавеющей стали вместимостью 1000 м³. Хранилища поз. ЕАК установлены в поддоне, футерованном кислотостойким кирпичом. Для подачи продукционной кислоты потребителю установлены центробежные насосы поз. Н-6. Схемой предусматривается подача кислоты насосами поз. Н-6 в емкость подкисленной воды и далее в газовый промыватель поз. ГП для пуска кислотного цикла. Пролиты кислоты и сливные воды в насосной склада кислоты собираются в дренажном баке и насосом откачиваются в любое хранилище. В промышленную канализацию сброс вод с территории склада кислоты не производится.

Оборотное водоснабжение

Отвод тепла в теплообменной аппаратуре агрегата обеспечивает замкнутый водооборотный цикл. Для снабжения производства оборотной охлаждающей водой предназначены две блок-градирни производительностью до 6000 м³/ч каждая. Из блок-градирни охлаждающая вода поступает в производство двумя потоками разного давления. В теплообменники поз. ХНГ1, К, ХАК 1 и маслоохладители подается обратная вода с давлением до 0,39 МПа. В змеевики абсорбционной колонны поз. АК, теплообменники поз. ХНГ2, ХЧОВ подается обратная вода с давлением до 0,69 МПа.

Нагретая до 35 °С обратная вода из производства под остаточным давлением возвращается на блок-градирни для охлаждения до температуры не более 27 °С. Охлаждение оборотной воды производится за счет мелкодисперсного распыления воды в свободном пространстве или в потоке воздуха при прохождении воды через форсунки. Поток воздуха создается вентиляторами. Темпера-

тура воды регулируется включением и выключением вентиляторов. В зимний период температура воды должна быть не менее +10 °С. Для предотвращения переохлаждения воды следует выключить вентиляторы, а затем в случае дальнейшего понижения температуры подать пар в змеевики бассейна градирни. Охлажденная оборотная вода собирается в бассейнах и поступает на насосы, которые подают охлаждающую оборотную воду в производство.

Подпитка оборотного цикла производится очищенной речной водой в зависимости от уровня в бассейнах. Речная вода, поступающая на подпитку водооборотного цикла, очищается от механических примесей в фильтре. Фильтр работает непрерывно, очистка сеток производится периодически. Излишки воды из бассейнов по переливу сбрасываются в промливневую канализацию.

2.5. Основное технологическое оборудование, используемое в схеме АК-72

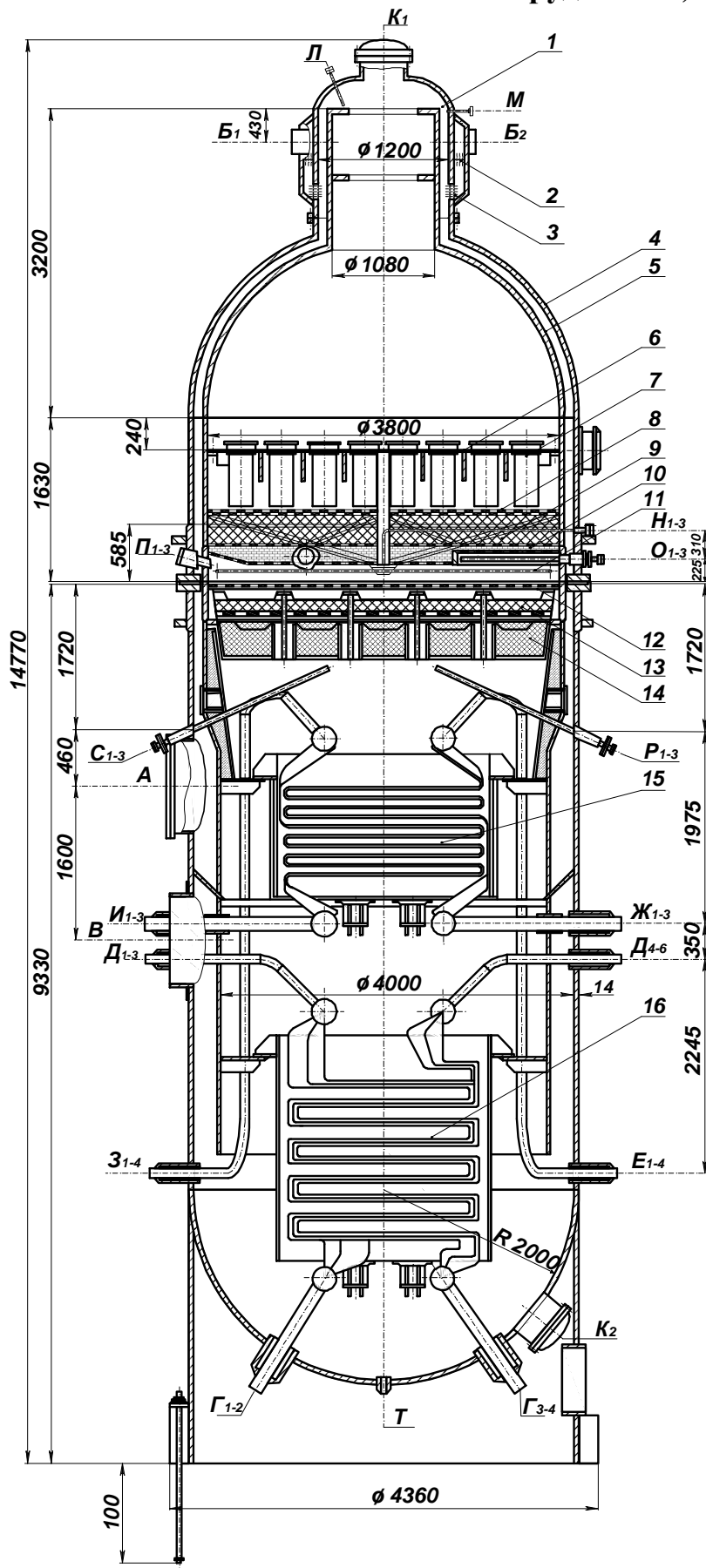


Рис. 2.17. Контактный аппарат

Контактный аппарат (рис. 2.17), (поз. КА, рис. 2.16) с котлом-утилизатором (поз. КУ, рис. 2.16) предназначен для окисления аммиака кислородом воздуха на платиноидном катализаторе с получением оксида азота NO . Диаметр 4000 мм. Высота 6500 мм. Среда – аммиачно-воздушная смесь, нитрозный газ. Рабочая температура 880 - 910 $^{\circ}C$, температура стенки 300 $^{\circ}C$. Рабочее давление 0,31 МПа.

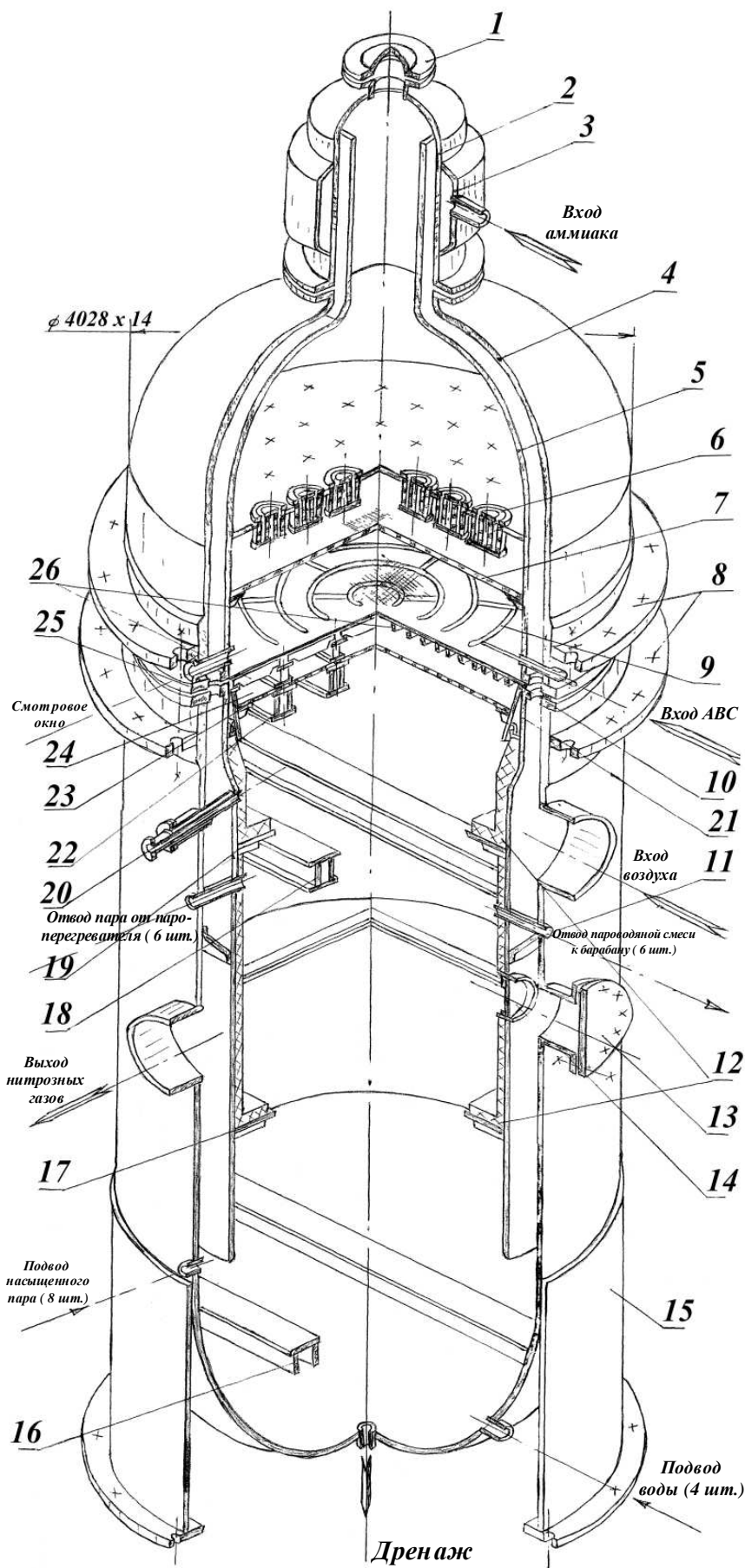
A – вход воздуха; *B*_{1,2} – вход аммиака; *B* – выход нитрозного газа; *Г*₁₋₄ – подвод воды от циркуляционных насосов; *Д*₁₋₆ – отвод пароводяной смеси к барабану; *Е*₁₋₄ – подвод насыщенного пара от барабана; *Ж*₁₋₃ – отвод пара в пароохладитель; *З*₁₋₄ – подвод насыщенного пара от пароохладителя; *И*₁₋₃ – отвод перегретого пара на производство; *К* – люк; *Л* – для замера сопротивления; *М* – для замера давления; *Н*₁₋₃ – вход газа для розжига; *О*₁₋₃ – для отбора проб; *П*₁₋₃ – для термомпары; *С*₁₋₃ – для отбора проб; *Т* – дренаж;

1 – смеситель; *2* – отверстия диаметром 12 мм; *3* – отверстия диаметром 4 мм; *4* – силовой корпус; *5* – внутренний корпус;

6– плита опорная; 7– патрон фильтра; 8– распределительная решетка; 9– огнепреградительный слой из колец алюминия; 10– огнепреградительный слой из колец никеля; 11– горелка; 12– платиновая сетка; 13– неплатиновый катализатор; 14– масса для улавливания платины; 15– пароперегреватель; 16– испаритель.

Контактный аппарат представляет собой сосуд с фланцевым разъемом, в котором размещен пакет катализаторных сеток. Внутренняя реакционная часть аппарата заключена в воздушную рубашку, общую для контактного аппарата и котла-утилизатора. В верхней части контактного аппарата установлен смеситель, куда поступает воздух из рубашки и газообразный аммиак. В реакционной части контактного аппарата имеется фильтр для тонкой очистки аммиачно-воздушной смеси, распределительная решетка, устройство розжига катализаторных сеток и пакет из платиноидных сеток, размещенный на колосниковой решетке. Фильтр представляет собой 52 одинаковых цилиндрических базальтовых элемента, служащих каркасом для крепления фильтрующего материала. Площадь поверхности фильтрования 58 м^2 . Рабочий диаметр сетки 3870 мм. Смешение аммиака с воздухом происходит в кольцевом зазоре цилиндров, которые являются продолжением воздушной рубашки контактного аппарата. Аммиак на смешение подается через отверстия, расположенные в нижней части наружных цилиндров. Полнота смешения достигается за счет высокой скорости в кольцевом зазоре (50 м/с).

Котел-утилизатор. Предназначен для получения пара за счет использования тепла нитрозного газа. Представляет собой 2 блока змеевиков пароперегревателя и блок змеевиков испарительной поверхности, размещенные в общем корпусе, который устанавливается в контактный аппарат. Диаметр 4000 мм. Высота 8400 мм. Пароперегреватель представляет собой 2 блока змеевиков диаметром $32 \times 4 \text{ мм}$. Температура перегретого пара на выходе из пароперегревателя $400\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$, Рабочее давление в змеевиках 4,6 МПа. Площадь теплопередачи пароперегревателя $115,4 \text{ м}^2$. Испарительная поверхность котла-утилизатора состоит из блока змеевиков диаметром $32 \times 3 \text{ мм}$. Температура пароводяной смеси в змеевиках до $260 \text{ }^\circ\text{C}$. Площадь теплопередачи испарителя 436 м^2 .



Корпус контактного аппарата (рис. 2.18), (поз. КА, рис. 2.16).

- 1– люк;
- 2– смеситель;
- 3– рубашка смесителя;
- 4– силовой корпус;
- 5– внутренний корпус;
- 6– фильтры очистки АВС;
- 7– распределительная решетка;
- 8– фланцы силового корпуса;
- 9– горелка;
- 10– слой платиновых сеток;
- 11– разделительная перегородка;
- 12– теплоизоляция корпуса;
- 13– люк наружный;
- 14– люк внутренний;
- 15– опорная юбка аппарата;
- 16– балки под испарители;
- 17– опоры под испаритель;
- 18– балки под пароперегреватель;
- 19– опоры под пароперегреватель;
- 20– термокарман;
- 21– корзина для катализатора;
- 22– опорные балки;
- 23– решетка;
- 24– неплатиновый катализатор;
- 25– прокладка;
- 26– колосники.

Рис. 2.18. Корпус контактного аппарата

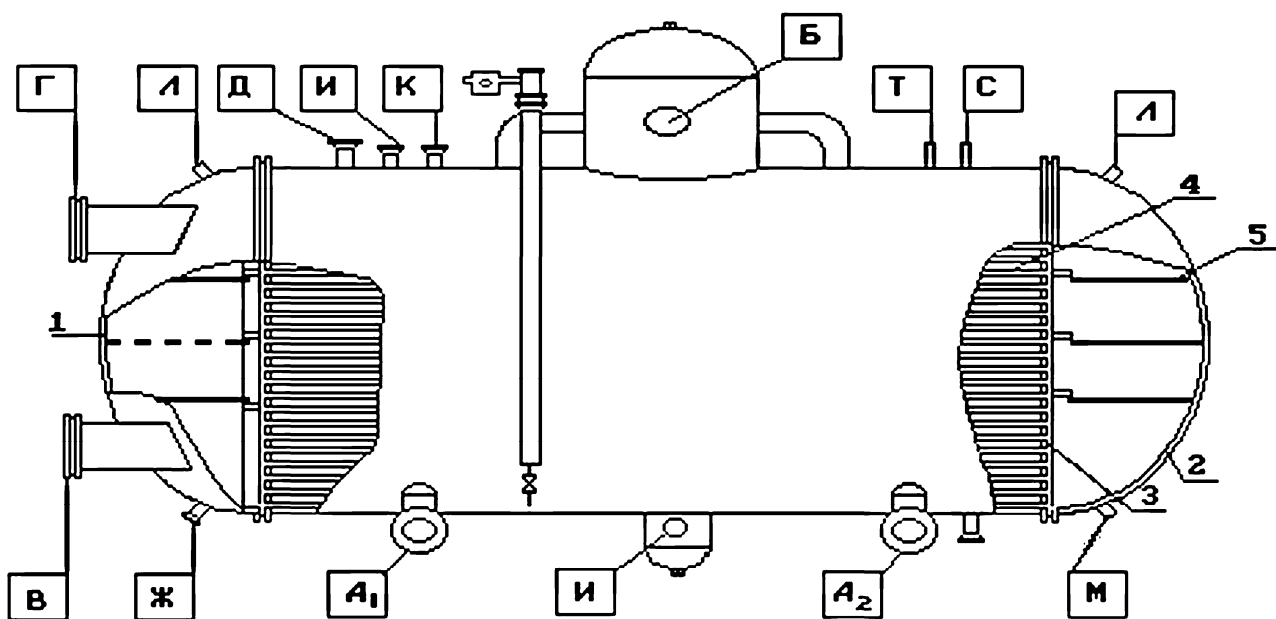


Рис. 2.19. Испаритель жидкого аммиака

Испаритель жидкого аммиака (рис. 2.19), (поз. ИЖА, рис. 2.16) предназначен для испарения жидкого аммиака. Представляет из себя горизонтальный кожухотрубчатый многоходовой теплообменник.

$A_{1,2}$ – вход жидкого аммиака; B – выход газообразного аммиака; V – вход воды; G – выход воды; D – установка предклапана; $Ж$ – дренаж; $И$ – слив жидкого аммиака; K – для уравнильной линии; L – воздушник; M – дренаж; C – для спуска воздуха; T – для манометра;

1 – крышка левая; 2 – крышка правая; 3 – трубная доска; 4 – труба; 5 – перегородка.

В трубном пространстве– захлаженная вода. Температура на входе 15-25 °С, на выходе 10-20 °С; рабочее давление 0,19-0,39 МПа. В межтрубном пространстве– жидкий аммиак. Температура на входе от минус 25 °С до плюс 10 °С; рабочее давление 0,44-0,59 МПа. Диаметр 1600 мм, длина 7230 мм, поверхность теплообмена 500 м², длина труб 6000 мм, трубки 38×2,5×6000, количество труб-730 шт. Объем трубного пространства составляет 5,5 м³, межтрубного– 5,7 м³. Захлаженная вода, нагретая до 15-25 °С, поступает в испарители через нижний штуцер. В крышках установлены перегородки и вода, проходя по трубкам, совершает несколько ходов, что способствует увеличению продолжительности ее движения, и выходит через верхний штуцер с температурой 10-20 °С.

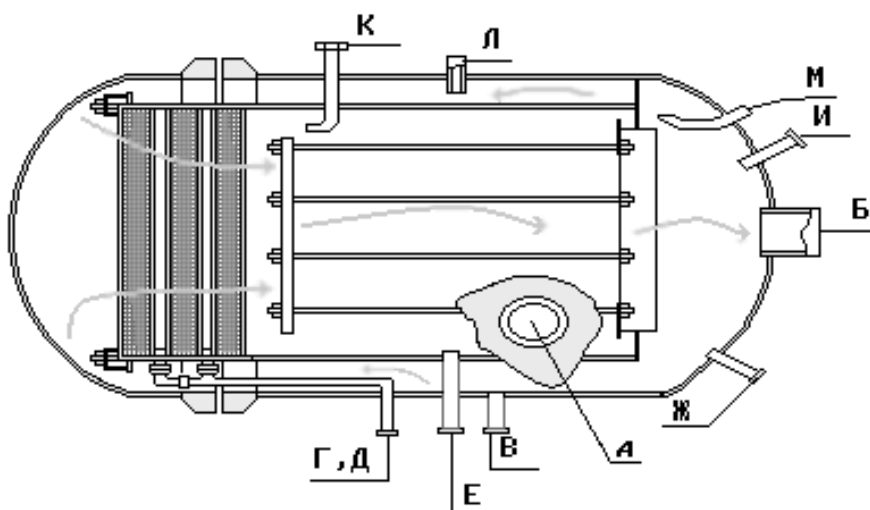


Рис. 2.20. Фильтр газообразного аммиака

Фильтр газообразного аммиака (рис. 2.20), (поз. ФГА, рис. 2.16) предназначен для очистки газообразного аммиака от масла и катализаторной пыли.

А– вход газообразного аммиака; *Б*– выход газообразного аммиака; *В, Ж*– дренаж; *Г, Д, Е*– для спуска масла; *И, К*– для отбора проб; *Л, М*– воздушник.

Первая ступень фильтра предназначена для грубой очистки от масла, катализаторной пыли и других механических примесей. Фильтр самоочищающийся представляет собой пакет из однонаправленного стекловолокна марки БВ-6 с оболочкой из стеклотетки марки ССФ-3. Поверхность фильтрации первой ступени составляет $2,1 \text{ м}^2$. Масло, улавливаемое стекловолокном, вместе с каплями жидкого аммиака стекает по волокну и по дренажным трубкам выводится в сборник. Вторая ступень очистки фильтра предназначена для тонкой очистки газообразного аммиака от механических примесей (катализаторная пыль, оксиды железа) на фильтровальном картоне марки ФМП-1. Поверхность фильтрации второй ступени составляет 17 м^2 . Обе ступени фильтра располагаются в общем корпусе диаметром 1200 мм и длиной 1885 мм. Рабочее давление 0,44–0,58 МПа, рабочая температура 10–15 °С.

Экономайзер (рис. 2.21), (поз. ВЭ, рис. 2.16) предназначен для подогрева деаэрационной воды, охлаждения и окисления нитрозного газа. Вертикальный аппарат, в котором размещен блок змеевиков. $D=4000 \text{ мм}$, $H=13900 \text{ мм}$, площадь поверхности теплообмена 940 м^2 . Межтрубное пространство– нитрозный газ. Температура нитрозного газа на входе не более 400 °С. Температура нитрозного газа на выходе не более 250 °С. Температура стенки 375 °С, $P_{\text{раб}}=0,31 \text{ МПа}$. Трубное пространство– деаэрационная вода. Температура: входа 150 °С, выхода 258 °С, давление рабочее 4,6 МПа. Устанавливается один аппарат на технологическую линию.

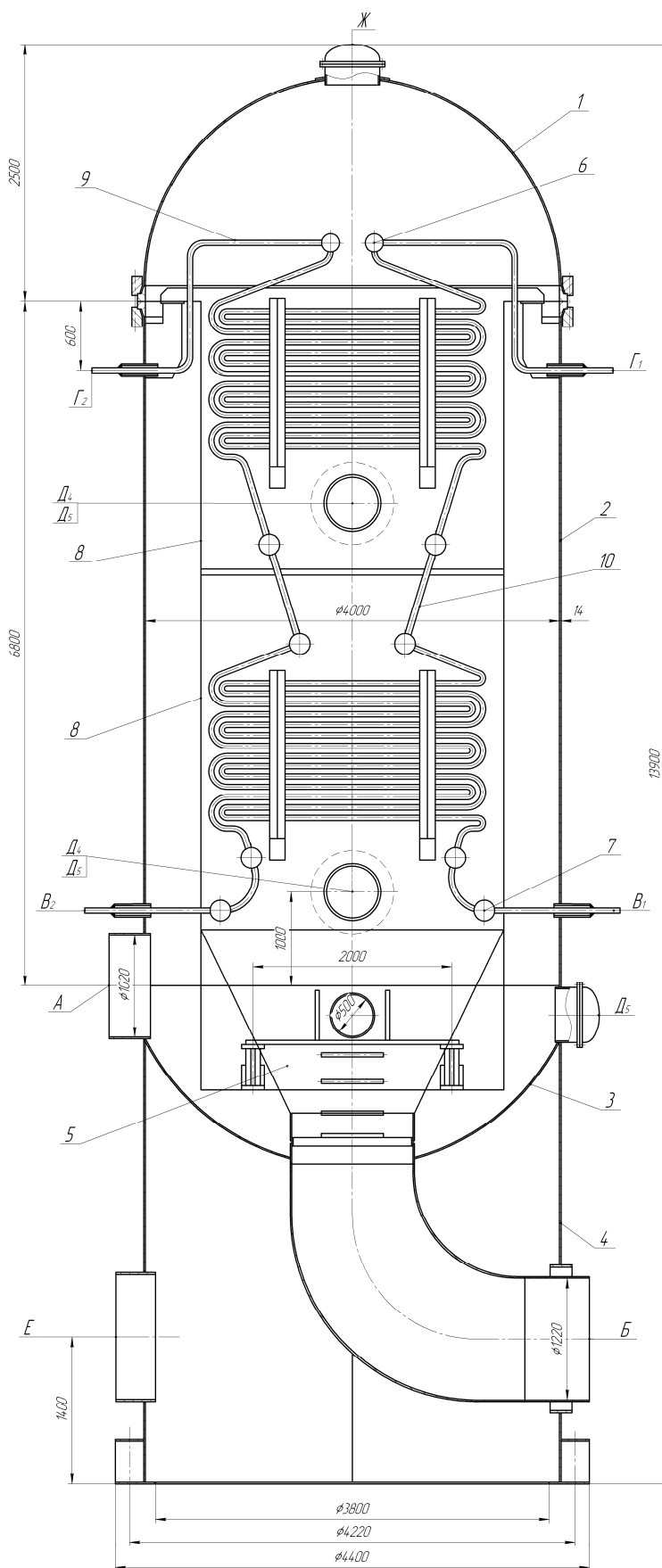


Рис. 2.21. Экономайзер

А– вход газа; *Б*– выход газа; *В_{1,2}*– вход воды; *Г_{1,2}*– выход воды; *Д₁₋₅*– люк; *Е*– лаз; *Ж*– люк; *З*– для продувки;

1– крышка; *2*– корпус; *3*– днище; *4*– опора; *5*– бункер; *6*, *7*– коллектор; *8*– экономайзер; *9, 10* – труба.

Представляет собой цилиндрический корпус, внутри которого один над другим установлены два блока поверхностей нагрева. Каждый блок имеет плоские ограждающие стенки, которые состыкованы между собой при помощи соединительного короба и образуют один квадратный газоход.

В свободном объеме экономайзера между квадратной шахтой и силовым корпусом происходит дальнейшее окисление оксида азота до диоксида азота. Для предотвращения коррозии змеевиков экономайзера, в случае конденсации оксидов азота при остановленном агрегате или неработающей технологии, температура стенок змеевиков поддерживается не ниже 145 °С. Это достигается циркуляцией части котловой воды с температурой до 260 °С насосами (поз. Н-2, рис. 2.16) через змеевики экономайзера (поз. ВЭ, рис. 2.16). При остановке агрегата предусмотрена также подача продувочного воздуха в трубопровод до контактных аппаратов для продувки технологического тракта и предотвращения попадания оксидов азота из кислотного тракта в экономайзер.

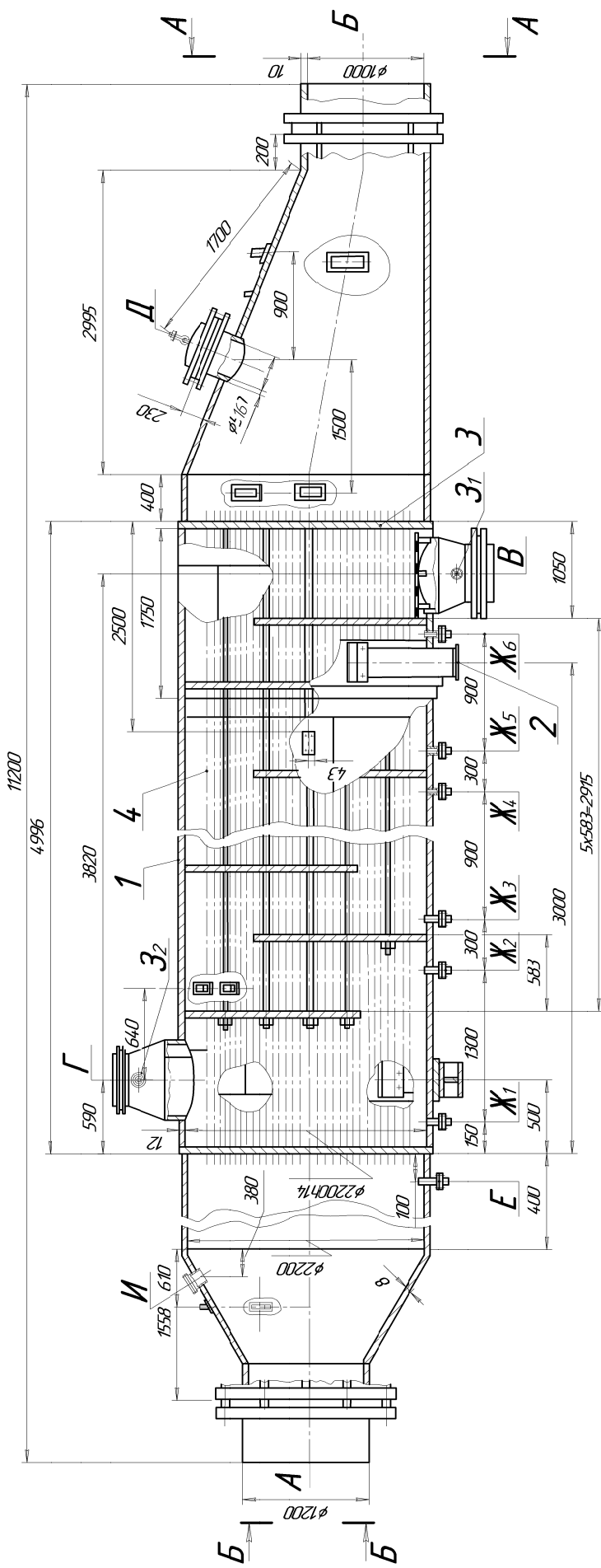


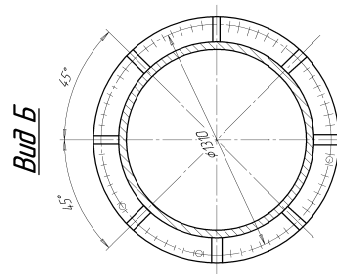
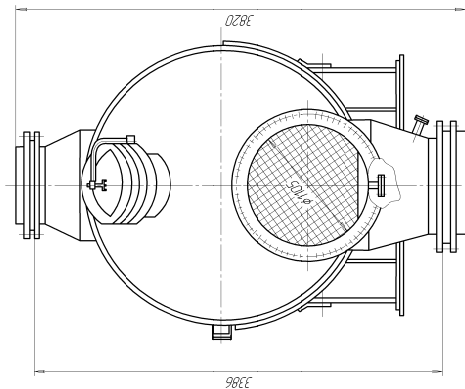
Рис. 2.22. Холодильник азотного газа 1 ступени

Холодильник азотного газа 1 ступени (рис. 2.22), (поз. ХНГ1, рис. 2.16) предназначен для охлаждения азотного газа низкого давления, конденсации из него водяных паров и образования азотной кислоты с концентрацией 35 мас. % Горизонтальный кожухотрубчатый теплообменник с перегородками. Диаметр 2200 мм. Длина 11200 мм.

A– вход азотного газа; **B**– выход азотного газа; **Г**– выход воды; **Д**– люк; **Е**– для дренажа; **Ж₁₋₆**– для продувки; **З₁₋₂**– для промывки; **И**– люк;

1– корпус; **2**– опора; **3**– трубная решетка; **4**– трубки.

Вид А



Холодильник нитрозного газа 1 степени поз. ХНГ1 представляет собой горизонтальный кожухотрубчатый теплообменник с перегородками в межтрубном пространстве. В трубном пространстве протекает нитрозный газ с давлением 0,36 МПа температурой на входе в теплообменник 130-175 °С, а на выходе до 65 °С. В межтрубном пространстве – обратная вода с давлением 0,39 МПа температурой на входе не выше 27 °С, на выходе – до 40 °С. Площадь поверхности теплопередачи – 1428 м². Чтобы предотвратить образование биологических и механических отложений на поверхности трубок, предусмотрена возможность промывки межтрубного пространства теплообменника поз. ХНГ1 обратным потоком воды с одновременной подачей на барботаж сжатого воздуха, при этом давление воздуха должно быть выше давления воды на 0,98 МПа.

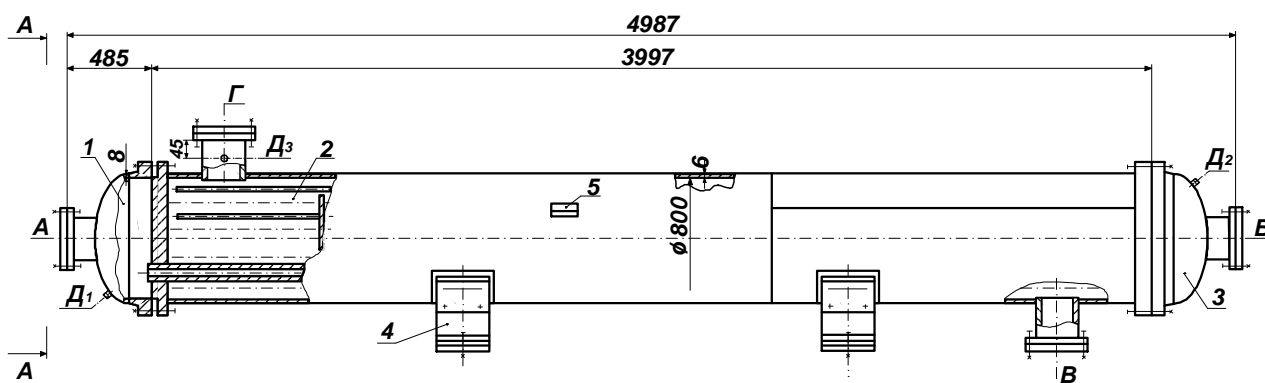
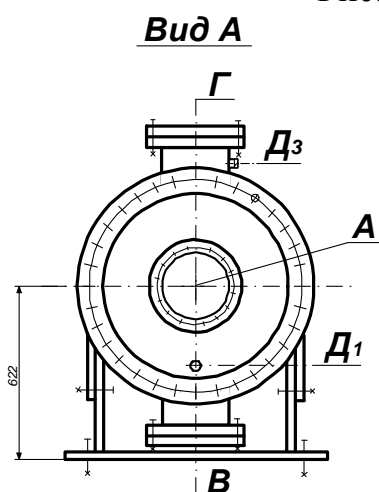


Рис. 2.23. Холодильник азотной кислоты



Холодильник азотной кислоты (рис. 2.23), (поз. ХАК1, ХАК2, рис. 2.16) предназначен для охлаждения циркулирующей в системе охлаждения и промывки нитрозного газа азотной кислоты.

А – вход охлаждающей воды; *Б* – выход охлаждающей воды; *В* – вход азотной кислоты; *Г* – выход азотной кислоты; *Д* – выход воздуха, слив остатка;

1 – распределительная камера; *2* – греющая камера; *3* – крышка; *4* – опора; *5* – для монтажа.

Горизонтальный кожухотрубчатый теплообменник. Диаметр 800 мм. Длина 5000 мм. Поверхность теплообмена равна 150 м². Трубное пространство – охлаждающая вода. Рабочая температура не выше 35 °С, давление 0,39 МПа. Межтрубное пространство – азотная кислота. Рабочая температура 60 °С, давление 0,31 МПа.

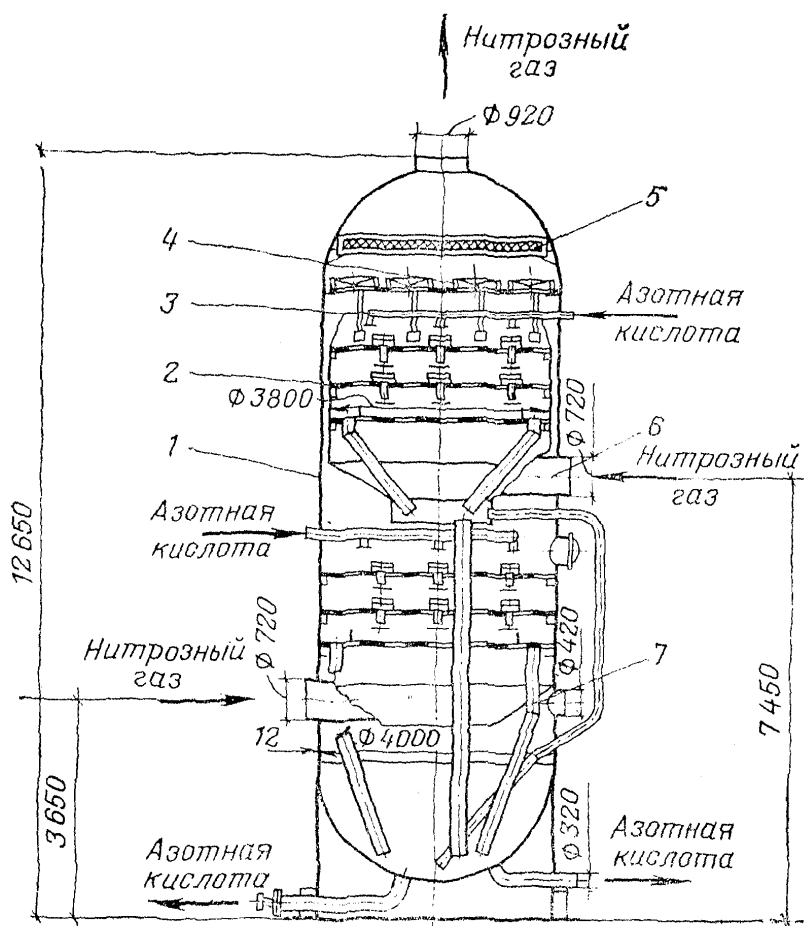


Рис. 2.24. Газовый холодильник-промыватель

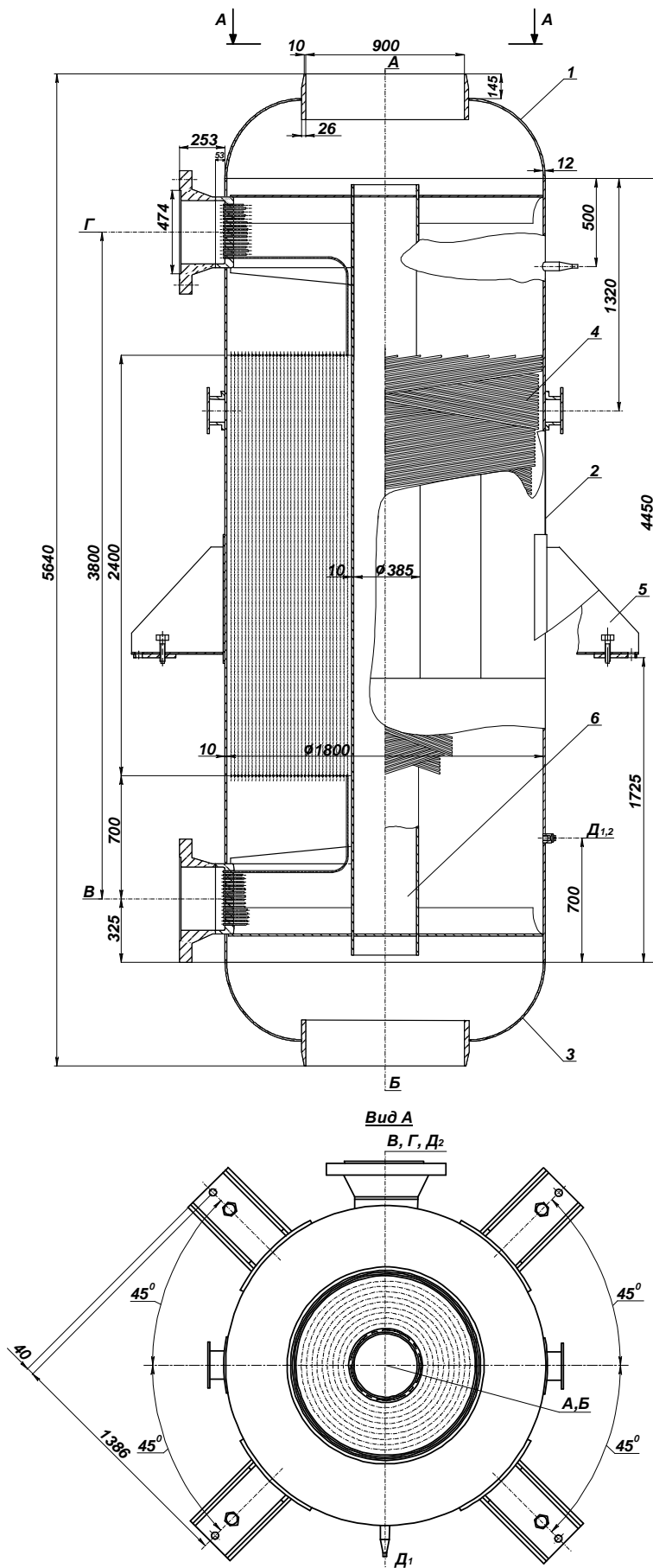
Газовый холодильник-промыватель (рис. 2.24), (поз. ГП, рис. 2.16) предназначен для охлаждения нитрозных газов и промывки их от аммонийных солей.

1— корпус; 2— ситчатые тарелки (6 шт.); 3— распределитель жидкости; 4— сепарационное устройство; 5— брызгоотбойник; 6— штуцер для входа нитрозного газа; 7— переливы;

Представляет собой двухсекционный тарельчатый аппарат. В каждой секции установлены три ситчатые тарелки с двумя зонами контакта фаз. Секции подключены параллельно.

Нижняя часть газового холодильника-промывателя является сборником конденсата азотной кислоты. Рабочее давление в промывателе до 0,36 МПа. Температура газа на входе до 65 °С, температура газа на выходе до 40-50 °С. Устанавливается один аппарат на технологическую линию.

Нитрозный газ входит в газовый промыватель двумя параллельными потоками под нижние тарелки каждой секции. Конденсат азотной кислоты подается на орошение на верхние тарелки каждой секции. Переток кислоты на каждую тарелку осуществляется специальными разбрызгивающими устройствами, образующими вторую зону контакта фаз. Сливы с нижних тарелок обеих секций выполнены в виде переливных труб с гидрозатворами. Отмывка нитрозного газа происходит за счет непосредственного контакта нитрозных газов на ситчатых тарелках с предварительно охлажденным конденсатом азотной кислоты. Для оперативного контроля за работой газового холодильника-промывателя измеряется его сопротивление с регистрацией на ЦПУ. В период пуска предусмотрена возможность замены части циркуляционной кислоты в газовом промывателе свежей кислотой. Прекращение подпитки свежей кислотой производится при достижении температуры на сетках контактных аппаратов 800 °С и достижении массовой концентрации аммонийных солей в циркуляционной кислоте не более 2 мг/л.



Холодильник нитрозного газа (рис. 2.25), (поз. ХНГЗ, рис. 2.16) предназначен для подогрева деаэрированной питательной воды нитрозным газом, выходящим из нитрозного нагнетателя.

А– вход нитрозного газа; *Б*– выход нитрозного газа; *В*– вход деаэрированной воды; *Г*– выход деаэрированной воды; *Д*– для гидроиспытаний;

1– крышка; *2*– корпус; *3*– днище; *4*– теплообменные трубы; *5*– опора; *6*– труба центральная.

Представляет собой вертикальный витой змеевиковый теплообменник, в трубном пространстве которого циркулирует деаэрированная вода, в межтрубном– нитрозный газ. Диаметр 1800 мм. Высота 5640 мм. Поверхность теплообмена 340 м², количество труб 192 шт. Объем межтрубного пространства 12,4 м³, трубного 0,813 м³. Трубное пространство– деаэрированная вода, давление рабочее 5,88 МПа, температура на входе 102-104 °С, температура на выходе 145-165 °С. Межтрубное пространство– нитрозный газ, давление рабочее 1,0 МПа, температура на входе 190-220 °С, температура на выходе 160-165 °С.

Рис. 2.25. Холодильник нитрозного газа

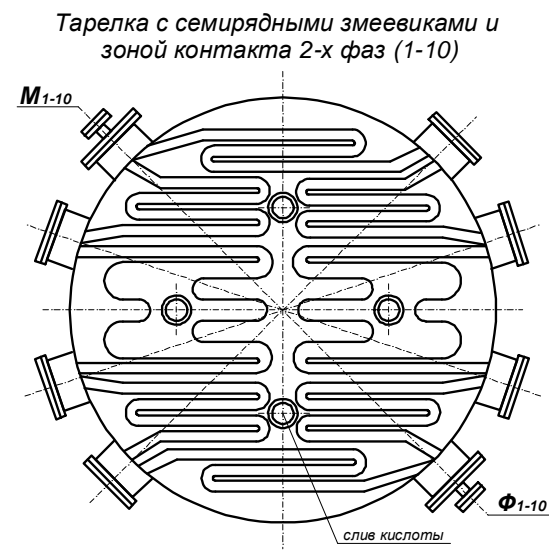
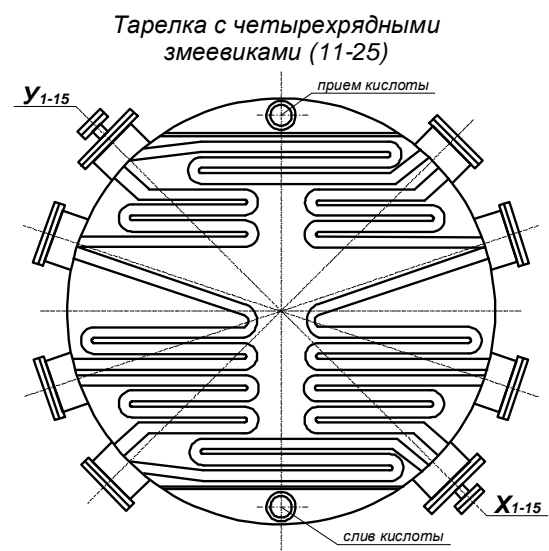
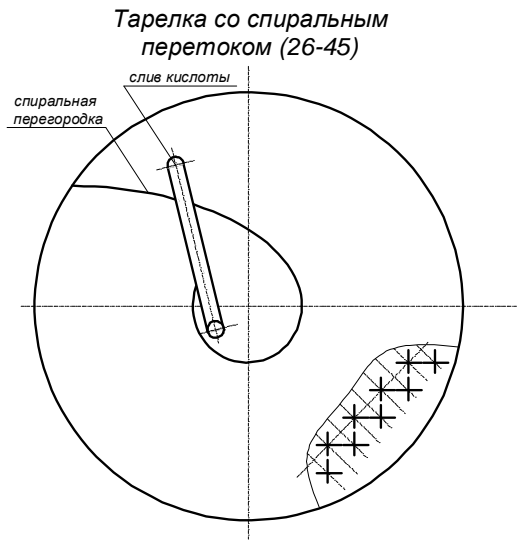
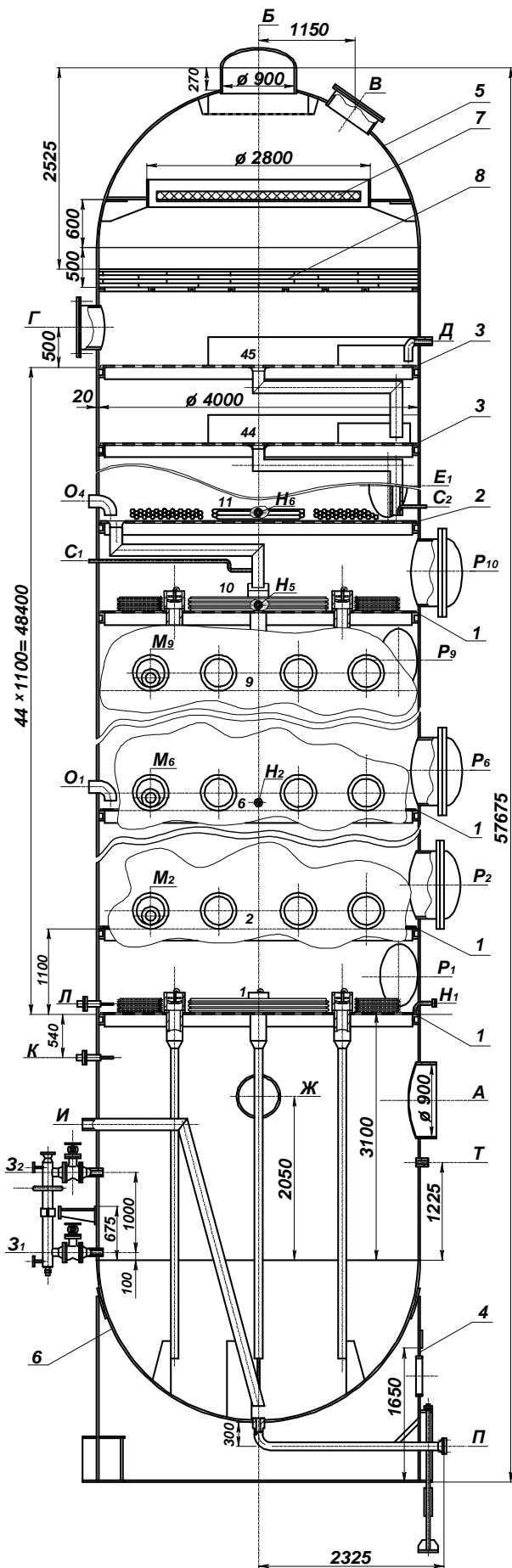


Рис. 2.26. Абсорбционная колонна

Абсорбционная колонна (рис. 2.26), (поз. АК, рис. 2.16) предназначена для поглощения водой оксидов азота с получением азотной кислоты.

А– вход нитрозного газа; *Б*– выход хвостового газа; *В*– люк; *Г*_{1,2}– люк; *Д*– вход парового конденсата; *Е*₁₋₁₅– люк (11-25 тарелки); *Ж*– люк; *З*_{1,2}– для уровня; *И*– выход азотной кислоты; *К*– для термомпары по газу; *Л*– для термомпары по кислоте; *М*₁₋₁₀– вход воды в семирядные змеевики (1-10 тарелки); *Н*₁₋₁₀– отбор проб кислоты; *О*₁₋₅– вход кислого конденсата из газового промывателя на 6-8, 11 и 14 тарелки; *П*– дренаж; *Р*₁₋₁₀– люк (1-10 тарелки); *С*₁₋₆– выход кислоты с хлоридами с 10-15 тарелок; *Т*– выход кислого конденсата; *У*₁₋₁₅– вход воды в четырехрядные змеевики (11-25 тарелки); *Ф*₁₋₁₀– выход воды из семирядных змеевиков (1-10 тарелки); *Х*₁₋₁₅– выход воды из четырехрядных змеевиков (11-25 тарелки);

1– тарелка ситчатая с семирядными змеевиками; *2*– тарелка ситчатая с четырехрядными змеевиками; *3*– тарелка ситчатая со спиральным ходом жидкости; *4*– опора; *5*– крышка; *6*– днище; *7*– сетчатый сепаратор; *8*– отбойник из гофрированной ленты.

Абсорбционная колонна представляет собой колонну диаметром 4000 мм, высотой 57600 мм с 45-ю ситчатыми тарелками, перфорированными отверстиями $d=2$ мм, шаг 8мм, и различными устройствами для перетока кислоты с тарелки на тарелку. В результате применения ситчатых тарелок достигается более интенсивное перемешивание жидкой и газовой фаз: вспененный слой жидкости удерживается на тарелке без значительного протекания через отверстия и уноса потоков пара и жидкости с газами.

Для отвода реакционного тепла на нижние двадцать пять тарелок уложены охлаждающие змеевики из трубок 26×2 с общей площадью поверхности охлаждения 1670 м² (десять тарелок с семирядными змеевиками с поверхностью 89 м² и 15 тарелок с четырехрядными змеевиками с поверхностью 52 м²), по которым циркулирует обратная вода давлением 0,696 МПа. Нижние десять тарелок (с 1 по 10) имеют две зоны контакта фаз и снабжены четырьмя переточными устройствами. Сначала поглощение оксидов происходит в пенном слое на тарелках, затем нитрозный газ поглощается кислотой, разбрызгиваемой переточными устройствами в виде сферической пленки. Верхние пятнадцать тарелок (с 11 по 25) снабжены перегородками для организации направленного потока жидкости. При закислении обратной воды после абсорбционной колонны срабатывает сигнализатор. Верхние двадцать тарелок (с 26 по 45) без охлаждающих змеевиков, работающие при низких плотностях орошения, имеют направленный по спирали ход жидкости на плато тарелки и перелив в приемный карман нижележащей тарелки. Такое устройство обеспечивает надежный контакт фаз даже в случае значительного отклонения расположения тарелок от горизонтального.

Температура нитрозного газа на входе в абсорбционную колонну не более 65 °С. Температура выхлопного газа на выходе не более 40 °С. Вода на входе в змеевики: температура не более 27 °С, давление рабочее 0,69 МПа. Вода на вы-

ходе из змеевиков: температура не более 32 °С, давление не менее 0,39 МПа.

На 6-8, 11 и 14 тарелки абсорбционной колонны откачивается избыток конденсата азотной кислоты из кубовой части газового промывателя для поддержания в нем постоянного уровня.

Для предотвращения хлоридной коррозии конструкций абсорбционной колонны в районе 10-15 тарелок, где происходит накопление хлоридов при массовой доле кислоты в пределах 22-32 мас. %, часть кислоты с указанных тарелок периодически отводится в хранилище кислоты. Периодичность и количество отводимой кислоты зависят от концентрации хлоридов и должны обеспечивать их массовую концентрацию в кислоте на этих тарелках не более 400 мг/дм³.

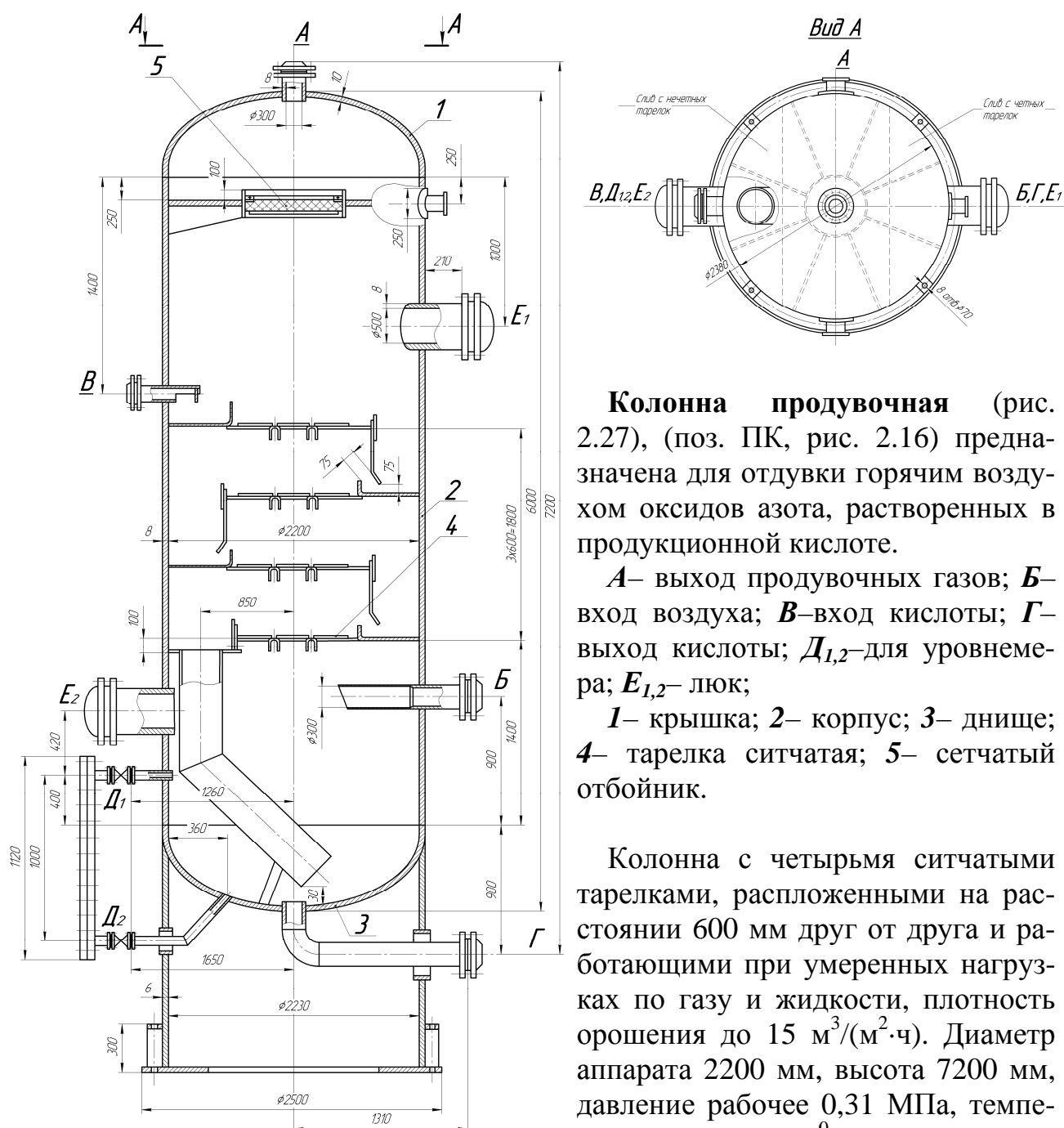


Рис. 2.27. Колонна продувочная

Колонна продувочная (рис. 2.27), (поз. ПК, рис. 2.16) предназначена для отдувки горячим воздухом оксидов азота, растворенных в производственной кислоте.

А– выход продувочных газов; **Б**– вход воздуха; **В**–вход кислоты; **Г**– выход кислоты; **Д_{1,2}**–для уровнемера; **Е_{1,2}**– люк;

1– крышка; **2**– корпус; **3**– днище; **4**– тарелка ситчатая; **5**– сетчатый отбойник.

Колонна с четырьмя ситчатыми тарелками, расположенными на расстоянии 600 мм друг от друга и работающими при умеренных нагрузках по газу и жидкости, плотность орошения до 15 м³/(м²·ч). Диаметр аппарата 2200 мм, высота 7200 мм, давление рабочее 0,31 МПа, температура рабочая 70 °С.

Реактор каталитической очистки (рис. 2.28), (поз. РКО, рис. 2.16) предназначен для каталитической очистки хвостовых газов от оксидов азота с использованием в качестве газа-восстановителя природного газа.

$A_{1,2}$ – вход газа; B – выход газа; B – вход природного газа; Γ – вход азотоводородной смеси; $D_{1,2}$ – люк; E_{1-7} – для термомпар;

1 – корпус внешний; 2 – корпус внутренний; 3 – смеситель; 4 – решетка распределительная; 5 – устройство колосниковое; 6 – катализатор АПК-2; 7 – катализатор Al_2O_3 .

Реактор представляет собой горизонтальный аппарат полочного типа. Диаметр реактора – 3800 мм, длина – 9560 мм.

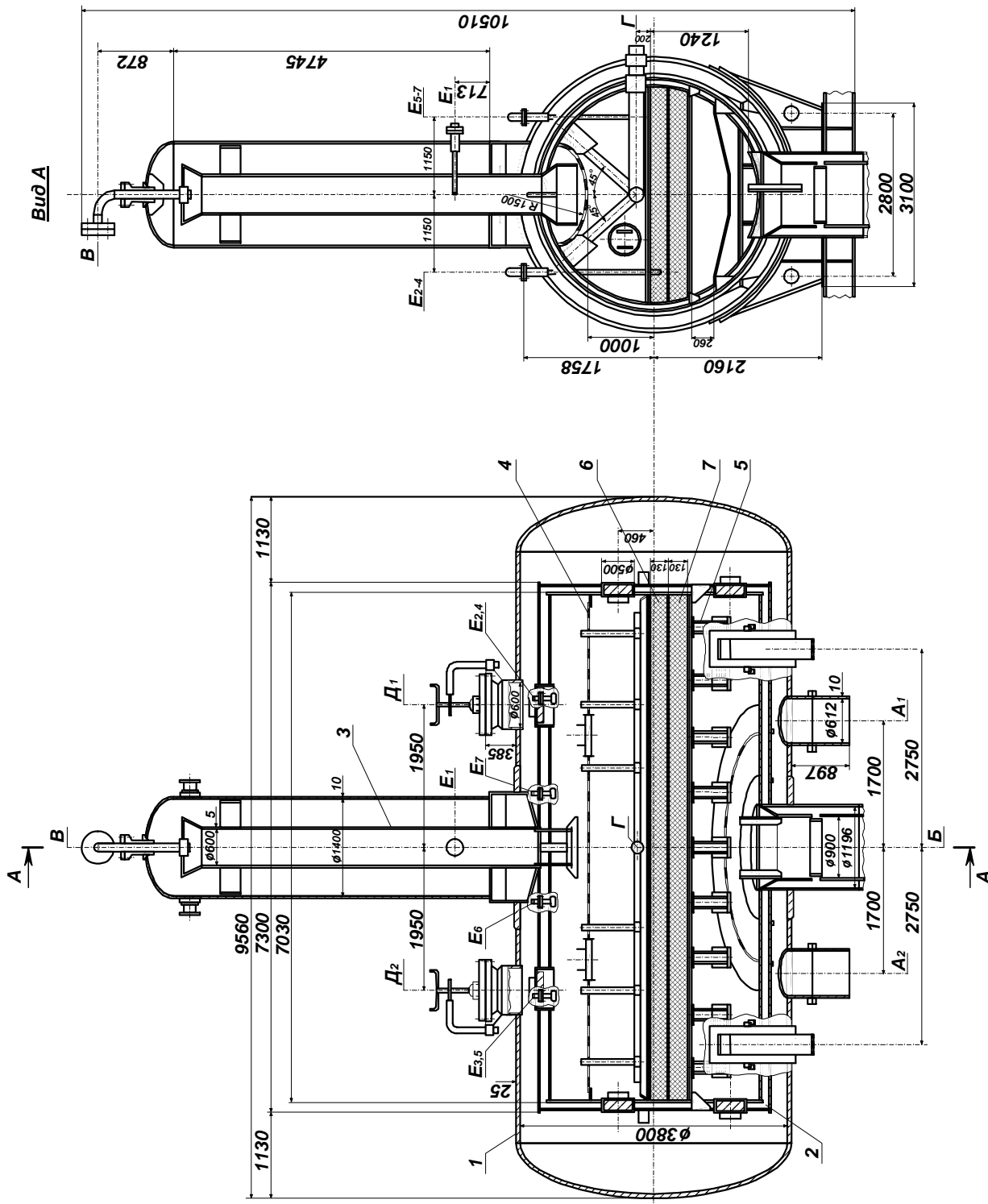


Рис. 2.28. Реактор каталитической очистки

В агрегатах АК-72 применен реактор высокотемпературной каталитической очистки с горизонтально расположенным цилиндрическим корпусом. Выбор такой конструкции связан с необходимостью осуществления процесса при объемных скоростях газа 15-20 тыс. м³/(м³·ч) и высоте слоя катализатора около 0,5 м. Такие условия обеспечивают низкое газодинамическое сопротивление слоя при длительной эксплуатации катализатора при высоких температурах и повышенных линейных скоростях потока.

Выхлопной газ входит в аппарат снизу при температуре 400-520°С и обдувает его корпус, проходя по зазору между корпусом и внутренней реакционной корзиной. Чтобы исключить локальный радиационный прогрев корпуса в условиях малой скорости обдувающего потока газа, внутреннюю корзину футеруют слоем каолиновой ваты толщиной 70-100 мм. После обдува корпуса хвостовой газ выводится из аппарата и поступает в смеситель на смешение с природным газом. Для гашения динамического напора потока на выходе смесителя установлена газораспределительная перфорированная решетка, выполненная в виде части цилиндрической обечайки.

Входящая в реакционную корзину смесь выхлопного и природного газов равномерно распределяется по горизонтальному сечению слоя с помощью газораспределительной решетки. Пройдя двухступенчатый катализатор – слой палладированного оксида алюминия АПК-2 высотой 250-350 мм и слой активированного оксида алюминия высотой 250-350 мм, очищенный газ выходит из реактора при температуре 760 °С. Катализатор засыпают на свободно лежащие колосниковые решетки, покрытые несколькими слоями сеток из нихрома. Чтобы исключить попадание катализатора в турбину высокого давления в случае просыпания его через сетки, на выходе из реактора перед штуцером установлен защитный перфорированный козырек, также обтянутый сеткой из нихрома.

Подогреватель выхлопного газа (рис. 2.29), (поз. ПВГ, рис. 2.16) предназначен для подогрева выхлопного газа за счет тепла смеси расширенного в турбине очищенного выхлопного газа и топочных газов. Представляет собой трубчатую печь с огнестойкой футеровкой и состоит из конвективной части, смесительной камеры и радиантной части, которые связаны между собой конструктивно. Неочищенный выхлопной газ поступает сверху в конвективную часть 2 при температуре не выше 50 °С и нагревается здесь до 310-330 °С смесью выхлопных и топочных газов (температура смеси 420-450 °С). Охлажденная до 200 °С смесь через газосборник 9 с шибером выводится в выхлопную трубу. Из конвективной части выхлопной газ поступает в радиантные трубы 6 и при движении сверху вниз нагревается до 480-500 °С за счет тепла сжигания природного газа в горелках 7 топочной камеры.

Конвективная часть подогревателя состоит из входного коллектора диаметром 1020×10 мм и 180 змеевиков, изготовленных из труб диаметром 76×4 мм. Каждый змеевик образует одиннадцать витков, остальные имеют ребра высотой 13 мм и толщиной 1,5 мм. Коэффициент оребрения труб конвективной части равен 7. Общая поверхность теплообмена с учетом оребрения 9288

м². Линейная скорость газов в межтрубном пространстве 3,9-4 м/с, в трубках змеевика 11 м/с. В конвективной части передается 54,47 ГДж/ч тепла, коэффициент теплоотдачи внутри труб 750 кДж/(м²·ч·К), к наружной части труб 82 кДж/(м²·ч·К), общий коэффициент теплопередачи 44,4 кДж/(м²·ч·К).

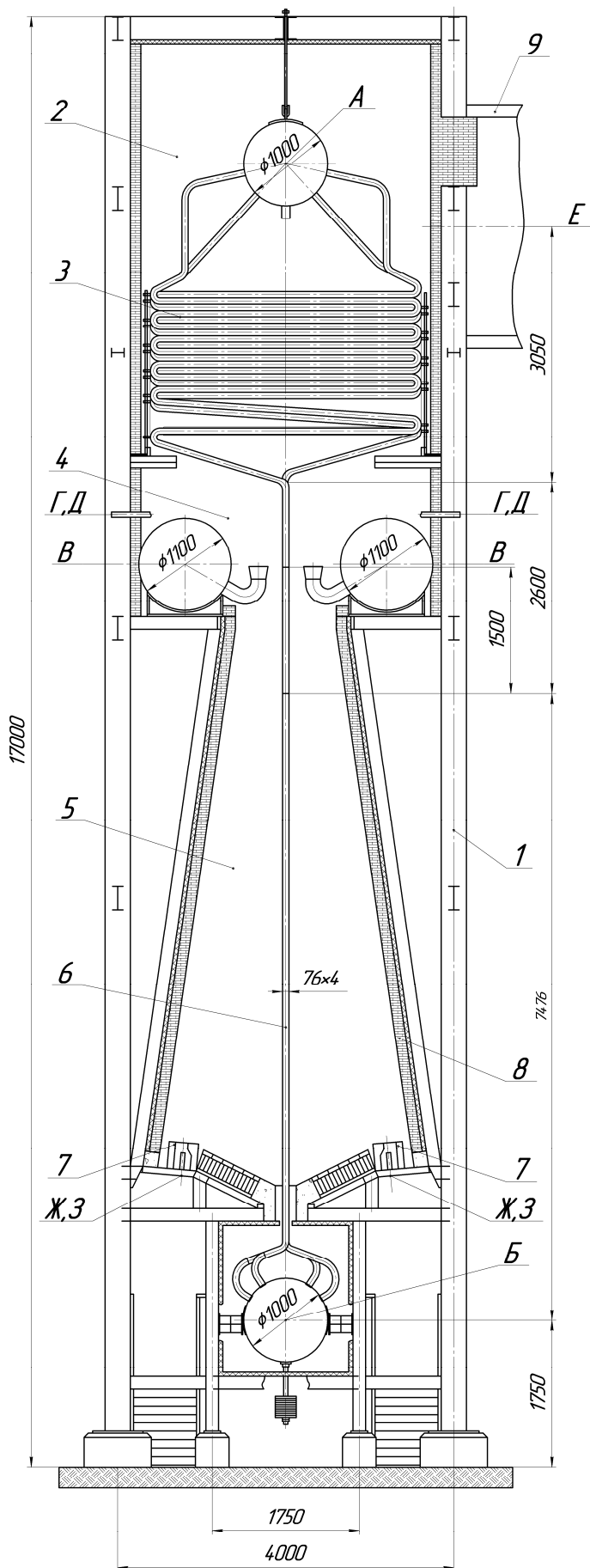
Радиантная часть подогревателя состоит из 180 прямых вертикальных труб диаметром 76×4,5 мм. Рабочая длина труб 7 м. Тепловоспринимающая поверхность, рассчитанная по внутреннему диаметру труб, 269 м². Общее количество тепла, передаваемого в радиантной части, 50 ГДж/ч. Максимальная температура стенки труб в нижней части 740 °С. В верхней части радиантные трубы посредством сварки соединены с трубами змеевиков конвективной части, внизу – вварены в выходной коллектор.

Топочная камера представляет собой шахту с наклонными боковыми стенами (угол наклона 8 °С), посередине которой проходит экран из радиантных труб. Внизу топочной камеры по обе стороны экрана размещены по 13 горелок диффузионного типа (всего 26 горелок). Горелка представляет собой горизонтальную трубу 25×3 мм, имеющую сверху 18 отверстий диаметром 2 мм для выхода природного газа. Горелка размещается в амбразуре из шамотного кирпича. Воздух в амбразуру засасывается из атмосферы через решетку с шиберами, посредством которых можно регулировать подсос воздуха в топочную камеру. Каждая горелка имеет отключающий кран по природному газу. Разрежение в топочной камере составляет 100-150 Па. Наклонные и торцевые стенки топочной камеры футерованы муллитокремнеземистым кирпичом, который укладывают на теплоизоляцию из перлитовых листов. Под камеры покрыт асбестовой изоляцией и последовательно футерован двумя рядами кирпича. Первый ряд выполнен из муллитокремнеземистого кирпича, а второй из шамотного.

Смесительная камера. В смесительной камере 4 происходит смешение выхлопных и топочных газов. Выхлопные газы поступают в камеру по двум распределительным коллекторам В, расположенным вдоль подогревателя по обе стороны радиантных труб. В коллекторах установлено 48 патрубков диаметром 180 мм. Истекающие струи выхлопных газов инжектируют топочные газы и создают дополнительный напор, что позволяет увеличить скорость газов и интенсифицировать теплообмен в конвективной части. Смесительная камера, как и конвективная, футерована шамотным легковесным кирпичом.

Газосборник 9 выполнен из углеродистой стали. В нем установлен шибер, состоящий из трех горизонтальных поворотных створок; поворотные рычаги шибера перемещаются с помощью пневмопривода с автоматическим управлением по импульсу от датчиков разрежения в топочном пространстве подогревателя.

Каркас подогревателя выполнен из углеродистых металлоконструкций. Снаружи каркас окрашен теплостойкими красками, изнутри – футерован. Для наблюдения за пламенем горелок вдоль подогревателя с обеих сторон выполнены смотровые окна, в торцевых стенах – люки-лазы. Для предотвращения разрушения подогревателя при возможных «хлопках» в торцевых стенах и своде подогревателя предусмотрены взрывные окна с откидными крышками.



А– вход выхлопных газов в конвективную часть;

Б– выход выхлопных газов из радиантной части;

В– вход очищенных выхлопных газов в камеру смешения после рекуперативной турбины;

Г*– для замера разряжения;

Д*– для термомпары;

Е– выход смеси топочных и очищенных газов из конвективной части;

Ж– вход природного газа;

З– вход воздуха.

*– штуцера **Г** и **Д** расположены равномерно по периметру;

1– корпус;

2– конвективная часть;

3– конвективный змеевик;

4– смешительная камера;

5– радиантная часть;

6– радиантный змеевик;

7– горелки;

8– футеровка;

9– газосборник.

Рис. 2.29. Подогреватель выхлопного газа

2.6. Недостатки агрегата АК-72 и выбор варианта его модернизации

В процессе эксплуатации крупнотоннажных агрегатов по схеме АК-72 выявился ряд недостатков технологической схемы агрегата и конструкции комплексного машинного агрегата ГТТ-12.

Первым недостатком схемы является использование реактора каталитической очистки в период пуска агрегата в качестве камеры сгорания для подъема температуры от 480 до 650-750 °С, что приводит к быстрому «старению» катализатора АПК-2. В результате старения теряется его активность при работе в окислительной среде (на воздухе), что затрудняет пуск агрегата (особенно резко этот недостаток проявляется, когда имеют место частые пуски агрегата). Применение в качестве первого слоя медьхромового катализатора (равно как и использование азотоводородной смеси при розжиге реактора) не меняет коренным образом положения.

Вторым недостатком схемы является жесткая взаимосвязь между технологией и комплексным машинным агрегатом. Она проявляется в том, что для поддержания стабильных оборотов машины необходимо стабилизировать температуру в реакторе, а это, в свою очередь, зависит от поддержания концентрации кислорода в узких пределах. Между тем в процессе эксплуатации возможны нарушения, приводящие к изменению концентрации кислорода, например:

- колебания соотношения аммиак– воздух на стадии окисления аммиака;
- падение степени конверсии;
- изменения расхода дополнительного воздуха в процессе абсорбции и др.

В то же время вследствие большой емкости система регулирования концентрации кислорода обладает большой инерционностью. Колебания числа оборотов комплексного машинного агрегата, в свою очередь, затрудняют стабилизацию технологического режима.

Третьим недостатком схемы является тот факт, что высокотемпературная каталитическая очистка выхлопного газа служит источником выброса в атмосферу значительных количеств оксида углерода. Этот недостаток приобретает все большее значение по мере роста требований к охране воздушного бассейна.

Первый принципиальный недостаток схемы АК-72 радикально можно исправить только путем исключения необходимости розжига реактора при пуске агрегата. Устройство для этой цели пусковой камеры сгорания, установленной параллельно реактору, до или после него (возможные варианты), не решает проблемы в полной мере, так как в этом случае не отпадает необходимость разогрева катализатора в реакторе до высоких температур (650-750 °С) перед розжигом контактных аппаратов. Это объясняется тем, что при переходе с камер сгорания на «холодный» катализатор при его розжиге резко снизится температура газа перед турбиной. В то же время наличие камеры сгорания по любому варианту существенно усложняет схему и процесс пуска агрегата.

Полным решением этого вопроса была бы установка на валах ГТТ-12 достаточно мощных двигателей, которые позволили бы вывести комплексный

машинный агрегат на рабочие обороты при температуре выхлопного газа перед газовой турбиной 480-500 °С, т.е. при температуре, которую можно получить в подогревателе выхлопных газов без включения реактора.

Были проработаны варианты с электродвигателями и конденсационными паровыми турбинами указанной мощности на каждом валу. Оба варианта имеют существенные недостатки (неэкономичность конденсационных паровых турбин, сложность регулирования оборотов при использовании электродвигателей и т. д.). Таким образом, сохранение в схеме высокотемпературной каталитической очистки не дает удовлетворительного решения проблемы.

2.7. Отличия модернизированного агрегата АК-72М от АК-72

Полное устранение отмеченных недостатков достигается в случае исключения из схемы высокотемпературной каталитической очистки и осуществления подогрева выхлопного газа от 50 до 760 °С в подогревателе выхлопных газов. Поэтому отличием схемы АК-72М от АК-72 является:

- *замена высокотемпературного каталитического восстановления оксидов азота природным газом на палладированном катализаторе АПК-2 на низкотемпературное селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком с использованием ванадиевого катализатора АВК-10 (АВК-10М), либо алюмомедьцинкового катализатора (АМЦ-10).*

Преимущества такого варианта заключаются в следующем:

- в составе ГТТ-12 сохраняется пусковой двигатель (паровая турбина) небольшой мощности;
- резко упрощается пуск ГТТ-12 и агрегата в целом, так как температура газа перед турбиной может стабильно поддерживаться как при работе агрегата на воздухе, так и при переходе на производство кислоты;
- исключается жесткая связь работы комплексного машинного агрегата и технологии; колебания технологического режима и содержания кислорода в выхлопных газах не влияют на поддержание стабильной температуры перед турбиной; она зависит только от работы подогревателя, которая отличается высокой стабильностью;
- исключается применение катализатора из дефицитного драгоценного металла (палладия);
- исключается потребность в природном газе с давлением не ниже 1,47 МПа и с содержанием серы не выше 20 мг/м³ в пересчете на H₂S, что в отдельных случаях связано с сооружением дожимающей компрессионной установки и сероочистки;
- выхлопные газы содержат в целом меньше вредных веществ – концентрации СО и СН₄ снижаются соответственно на 0,15 и 0,2 об. %; добавление аммиака до 0,01 об. %;
- уменьшается на 15% расход природного газа;
- исключается потенциальная опасность повышения температуры выхлопных газов на входе в турбину более 800 °С с выводом из строя турбины или реак-

тора каталитической очистки.

Учитывая перечисленные преимущества, этот вариант и был принят для модернизации агрегата АК-72.

Принципиальным отличием схемы АК-72М от АК-72 является:

- **обеспечение более глубокой абсорбции оксидов азота за счет использования в абсорбционной колонне для отвода тепла на верхних тарелках (с 13-й по 25-ю) захоложенной воды, поступающей со стадии испарения жидкого аммиака.**

В схеме АК-72 (рис. 2.16) захоложенная вода используется для охлаждения нитрозного газа перед нагнетателем (контур: циркуляционный насос поз. Н-1 → подогреватель захоложенной воды поз. ПЗВ → испарители жидкого аммиака поз. ИЖА1,2 → холодильник азотной кислоты поз. ХАК2 → циркуляционный насос поз. Н-1).

В схеме АК-72М (рис. 2.30) захоложенная вода циркулирует по циклу: насос поз. Н-1 → змеевики 13-25-й тарелок абсорбционной колонны поз. АК → подогреватель поз. ПЗВ → испарители поз. ИЖА1,2 → насос поз. Н-1. Охлаждение 13 – 25-х тарелок абсорбционной колонны захоложенной водой позволяет снизить содержание оксидов азота в выхлопных газах после колонны.

Увеличение полезного съема тепла нитрозных газов в схеме АК-72М требует существенного развития теплообменной поверхности, а следовательно, и металлоемкости оборудования, однако это в целом окупается в связи с подорожанием энергоресурсов. Поэтому принципиальными отличиями схемы АК-72М (по сравнению со схемой АК-72) являются также:

- **установка дополнительного экономайзера в составе котла-утилизатора (поз. ВЭ2);**
- **увеличение в 1,8 раза поверхности подогревателя деаэрированной воды (поз. ХНГЗ);**
- **увеличение на 33% поверхности подогревателя частично обессоленной воды (поз. ПЧОВ).**
- **увеличение теплообменной поверхности холодильников азотной кислоты, циркулирующей через газовый промыватель (поз. ХАК1,2), для обеспечения температуры нитрозного газа на входе в нагнетатель (65 °С) при отводе тепла, выделяющегося в газовом промывателе, только с помощью оборотной воды, температура которой летом достигает 28 °С;**
- **исключение необходимости в разделении оборотной воды на цикл высокого и низкого давления (так как верхние тарелки абсорбционной колонны охлаждаются захоложенной водой), что упрощает насосное хозяйство водооборотного цикла.**

Увеличение глубины утилизации тепла нитрозных газов на выработку пара позволило также соответственно снизить расход оборотной воды. Сохранение теплообменной поверхности холодильников-конденсаторов при уменьшении тепловой нагрузки на них позволило принять более высокий нагрев оборотной воды в агрегате – на 10 °С вместо 7 °С в агрегате АК-72. Это дало

дополнительное снижение расхода оборотной воды. В целом за счет снижения расхода природного газа, оборотной воды и увеличения выдачи пара уменьшение энергозатрат в агрегате АК-72М по сравнению с агрегатом АК-72 составило $\approx 14,5\%$.

2.8. Описание технологической схемы АК-72М

Технологическая схема агрегата АК-72М изображена на рис. 2.30. Отметим лишь ее существенные отличия от схемы агрегата АК-72 (рис. 2.16), связанные с вышеперечисленными изменениями.

Условные изображения трубопроводов на технологической схеме производства неконцентрированной азотной кислоты АК-72М (рис. 2.30) соответствуют рис. 2.16. (технологическая схема производства неконцентрированной азотной кислоты АК-72) за исключением **ВО1**– вода обратная (контур 1); **ВО2**– вода обратная (контур 2).

Перечень основных составных частей и элементов на технологической схеме производства неконцентрированной азотной кислоты АК-72М (рис. 2.30) соответствует рис. 2.16 (технологическая схема производства неконцентрированной азотной кислоты АК-72).

Показатели технологического режима, измененные по сравнению с показателями агрегата АК-72.

Температура, °С:

нитрозного газа:

на выходе из котла-утилизатора	не более 360;
на выходе из экономайзеров	не более 195;
на выходе из подогревателя питательной воды	140;
на выходе из подогревателя выхлопных газов	750-770;
на входе в реактор каталитической очистки	290-300;
на выходе из реактора каталитической очистки	290-310;
после подогревателя перед выхлопной трубой	160-180;
питательной воды на входе в дополнительный экономайзер	155-165.

Расходные коэффициенты на 1 т 100 % азотной кислоты.

Аммиак жидкий (100%), (включая расход на каталитическую очистку выхлопного газа), кг	290.
Платиноидный катализатор, г:	
безвозвратные потери	0,125.
Алюмомедьцинковый катализатор (АМЦ), г	14.
Вода, м ³ :	
химически очищенная (обессоленная) вода	1,66;
конденсат водяного пара	0,35;
оборотная охлаждающая вода (нагрев на 10°С)	85.
Природный газ, м ³	81.
Электроэнергия (без водооборотного цикла), кВт-ч	15,0.
Выдача пара в заводскую сеть, ГДж	4,89.

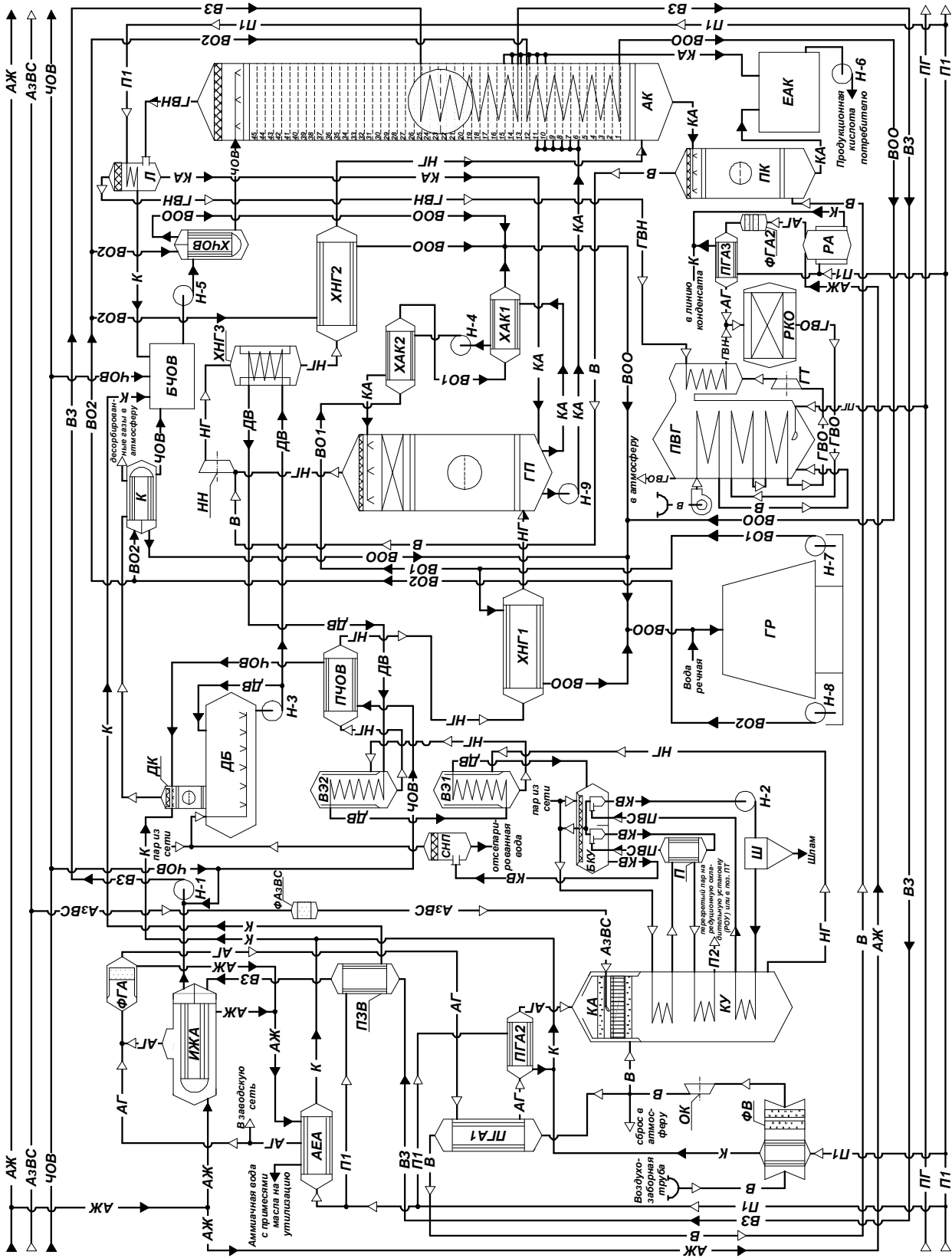


Рис. 2.30. Технологическая схема производства неконцентрированной азотной кислоты АК-72М

Подготовка и сжатие воздуха

Стадия подготовки и сжатия воздуха в схеме АК-72М аналогична схеме АК-72, описанной выше.

Подготовка газообразного аммиака

Жидкий аммиак, поступающий в цех из заводской сети, разделяется на два потока. Основная его часть, за исключением небольшого количества, отбираемого на каталитическую селективную очистку выхлопных газов, направляется в два параллельно работающих испарителя поз. ИЖА1,2. Для испарения жидкого аммиака в испарителях используется тепло захлажденной воды, циркулирующей по циклу: насос поз. Н-1 → змеевики 13-25-й тарелок абсорбционной колонны поз. АК → подогреватель поз. ПЗВ → испаритель поз. ИЖА1,2 → насос поз. Н-1. Захлажденная вода охлаждается в испарителях поз. ИЖА1,2 до температуры 16-20 °С и нагревается в абсорбционной колонне поз. АК до 20-35°С. Далее аналогично схеме АК-72, описанной выше.

Подготовка аммиачно-воздушной смеси и конверсия аммиака

Стадия аналогична схеме АК-72.

Утилизация тепла производства и охлаждение нитрозного газа

Дополнительный водяной экономайзер поз. ВО2 котла-утилизатора устанавливается, между первым экономайзером поз. ВО1 и подогревателем химически очищенной воды поз. ПЧОВ. Питательная вода из холодильника нитрозного газа поз. ХНГ3, установленного после нагнетателя нитрозного газа поз. НН, поступает при температуре 155-165 °С в дополнительный экономайзер поз. ВЭ2, нагревается в нем до 230 °С и поступает в первый по ходу газа экономайзер поз. ВЭ1, где нагревается до 250-260 °С. Нитрозный газ на выходе из первого экономайзера поз. ВЭ1 охлажден до 250-260°С, а из дополнительного экономайзера поз. ВЭ2 до 185-195 °С.

Установка дополнительного экономайзера поз. ВЭ2 позволяет не только увеличить полезное использование тепла, но и улучшить условия эксплуатации подогревателя поз. ПЧОВ (предотвратить перегрев воды в нем выше 100 °С). На выходе из подогревателя поз. ПЧОВ температура нитрозного газа составляет 105-110°С, вследствие чего уменьшается тепловая нагрузка на холодильник-конденсатор поз. ХНГ1 и соответственно расход охлаждающей воды. Нитрозный газ в водяном холодильнике нитрозного газа I ступени поз. ХНГ1 охлаждается до температуры 55-65°С и поступает в газовый промыватель поз. ГП.

Путем увеличения поверхности теплообмена подогревателя питательной воды поз. ХНГ3 снижена температура нитрозного газа на выходе из него со 160-165 до 135-145 °С и уменьшена поверхность теплообмена холодильника-конденсатора ХНГ2; соответственно уменьшается и расход оборотной воды. Температура питательной воды на выходе из подогревателя поз. ХНГ3 возросла со 145 - 150 до 155 - 165 °С.

Охлаждение и промывка нитрозного газа.

В схеме АК-72М установлен односекционный газовый промыватель поз. ГП с четырьмя тарелками провального типа. В холодильнике I ступени азотная кислота, орошающая газовый промыватель, охлаждается оборотной водой до

температуры 50-55°C, в холодильнике II ступени– до 35-40°C. Обратная вода поступает последовательно сначала в холодильник поз. ХАК2, а затем в холодильник поз. ХАК1. Для обеспечения температуры нитрозного газа на входе в нагнетатель (65 °С) только с помощью обратной воды в схеме АК-72М по сравнению с АК-72 увеличена теплообменная поверхность холодильников азотной кислоты (поз. ХАК1,2).

Уровень в кубовой части газового промывателя регулируется путем выдачи азотной кислоты из промывателя на 6,7,8,9,10,11 тарелки абсорбционной колонны поз. АК в зависимости от концентрации кислоты.

Абсорбция оксидов азота

В змеевики тарелок абсорбционной колонны поз. АК с 1 по 12 подается обратная вода с температурой не выше 27°C. В змеевики тарелок с 13 по 25 подается заоложенная вода с температурой не выше 20°C. 20 верхних тарелок охлаждения не имеют. Далее аналогично схеме АК-72, описанной выше.

Каталитическая очистка выхлопных газов от остаточных оксидов азота

После ловушки с подогревателем поз. Л выхлопной газ направляется в зону регенерации блока нагрева газа поз. ПВГ, где нагревается очищенным выхлопным газом, поступающим с температурой 370-420°C и давлением 0,003-0,005 МПа из газовой турбины поз. ГТ комплексного машинного агрегата. Из зоны регенерации выхлопные газы с температурой 260-300°C поступают в реактор каталитической очистки поз. РКО на низкотемпературное восстановление с использованием газообразного аммиака в качестве восстановителя.

Жидкий аммиак отбирается из линии аммиака перед испарителями поз. ИЖА1,2 и подается в ресивер поз. РА. Испарение жидкого аммиака происходит в ресивере поз. РА паром давлением 0,98 МПа, который подается в паровую рубашку ресивера. Газообразный аммиак направляется в фильтр газообразного аммиака поз. ФГА2, где подвергается очистке от механических примесей. Из фильтра газообразный аммиак направляется в паровой перегреватель поз. ПГА3, где используется пар с давлением 0,98 МПа и температурой 220-250°C. Далее газообразный аммиак с температурой 150-200°C поступает в смешительное устройство, смонтированное в трубопроводе выхлопного газа.

Смешанный с аммиаком выхлопной газ поступает в горизонтальный однополочный реактор каталитической очистки поз. РКО, где на алюмомедьцинковом катализаторе (АМЦ-10) происходит селективная очистка выхлопного газа от оксидов азота по реакциям (2.13, 2.14).

Для обеспечения очистки выхлопного газа до концентрации оксидов азота не более 0,005 об. % с учетом проскока аммиака и побочных реакций необходим 10-20 % избыток аммиака сверх стехиометрического количества.

Нагревшись на 10 °С, очищенный выхлопной газ с температурой 265-310 °С из реактора каталитической очистки поз. РКО направляется в конвективную зону блока нагрева газов поз. ПВГ.

Блок нагрева поз. ПВГ состоит:

- из регенеративной зоны нагрева выхлопного газа;
- конвективной зоны нагрева выхлопного газа;

- радиантной зоны нагрева выхлопного газа;
- воздухоподогревателя с вентилятором поддува воздуха в топочное устройство.

Выхлопной газ, пройдя каталитическую очистку, поступает последовательно в конвективную и радиантную зону, где нагрев осуществляется топочными газами, образующимися в результате сжигания природного газа.

Из радиантной зоны подогревателя поз. ПВГ очищенный выхлопной газ с температурой 750-770°С направляется в рекуперативную газовую турбину поз. НН, где расширяется до давления 0,003-0,005 МПа с понижением температуры до 370-420°С. С этой температурой очищенный выхлопной газ возвращается в зону регенерации блока нагрева газов поз. ПВГ.

Вентилятором воздух через воздухоподогреватель, обогреваемый топочными газами, подается в топочное устройство для сжигания природного газа. Необходимое разрежение в зоне горелок топочного устройства создается естественной тягой выхлопной трубы высотой 150 м. В смесительной камере перемешиваются топочный газ с очищенным выхлопным газом после регенеративной зоны. Температура газов на выходе из блока нагрева газов поз. ПВГ в выхлопную трубу 160-180°С.

Оборотное водоснабжение

Технологический процесс водооборотного цикла состоит из следующих стадий:

- подача отработанной оборотной воды на градирню;
- охлаждение оборотной воды на градирне;
- подача охлаждающей воды на технологию.

Вода из чаши градирни поступает на насосы поз. Н-7, Н-8, которыми под давлением 0,5-0,65 МПа подается в змеевики абсорбционной колонны поз. АК, теплообменники поз. ХНГ1-2, ХАК1-2, ХЧОВ; К. По водоводу № 1 насосом поз. Н-7 обратная вода подается на теплообменники поз. ХНГ1 и ХАК1-2, а по водоводу № 2 насосом поз. Н-8 на теплообменники поз. АК (с 1 по 12 тарелки), ХЧОВ; К; ХНГ2.

Комплексный машинный агрегат

В состав комплексного машинного агрегата входят:

- воздушный компрессор поз. ОК;
- газовая турбина поз. ГТ;
- нитрозный нагнетатель поз. НН;
- паровые турбины поз. ПТ.

Газовая турбина состоит из турбины высокого давления (ТВД) и турбины низкого давления (ТНД), расположенных в общем корпусе и сообщающихся по газовому пространству. Валы паровой турбины поз. ПТ1, нитрозного нагнетателя поз. НН и ТВД связаны между собой муфтами. Воздушный компрессор поз. ОК и ТНД имеют общий вал, который через муфту связан с валом паровой турбины поз. ПТ2. Паровая турбина поз. ПТ1 вместе с газовой турбиной поз. ГТ служат для поддержания оборотов нитрозного нагнетателя. После набора номинальных оборотов нагнетателя поз. НН баланс энергии на валах замыкается подачей пара 3,9 МПа в газовый тракт при этом паровая турбина поз. ПТ2

работает в вентиляционном режиме.

Для привода паровых турбин используется пар с давлением 3,9 МПа и температурой 330-440°C, поступающий из сети или выработанный в котле-утилизаторе поз. КУ. Отработанный в паровой турбине пар с давлением 0,98 МПа и температурой 300-310°C направляется на собственные нужды и в заводскую сеть.

Воздушный компрессор поз. ОК служит для сжатия атмосферного воздуха перед подачей его в контактные аппараты поз. КА и приводится во вращение турбиной низкого давления, паровой турбиной поз. ПТ2 и подачей пара давлением 3,9 МПа в газовый тракт после реактора поз. РКО при помощи клапана на этой линии. Атмосферный воздух с температурой, равной температуре окружающей среды, и разрежением 2,0-3,5 кПа поступает в компрессор поз. ОК. При сжатии давление воздуха увеличивается до 0,25-0,37 МПа и температура повышается до 130-205°C.

Нитрозный нагнетатель поз. НН предназначен для сжатия нитрозного газа и приводится во вращение турбиной высокого давления и паровой турбиной поз. ПТ1. Нитрозный газ с температурой не более 65°C и с давлением 0,2-0,3 МПа поступает в нитрозный нагнетатель, где он сжимается до давления 0,8-1,16 МПа с повышением температуры до 210-220°C в зависимости от частоты вращения осевого компрессора и нитрозного нагнетателя. Номинальная частота вращения вала нитрозного нагнетателя 5000 об/мин, допускается повышение частоты вращения до 5100 об/мин.

Газовая турбина поз. ГТ приводится во вращение за счет рекуперации энергии очищенного выхлопного газа, который поступает в турбину с температурой 750-770°C. Охлаждение газовой турбины осуществляется очищенным выхлопным газом, отбираемым после реактора поз. РКО. Общий расход очищенного выхлопного газа на охлаждение газовой турбины регулируется электродвигателем с ЦПУ. Одна часть очищенного выхлопного газа поступает на охлаждение корпуса газовой турбины, другая – на охлаждение ротора газовой турбины.

В соответствии с модернизацией технологической схемы изменена также компоновка оборудования. Блок испарения жидкого аммиака располагается рядом с абсорбционной колонной; приближен к машине ГТТ-12М блок нагревания выхлопных газов. Помещение ЦПУ и электроподстанции пристроено сбоку машинного зала, что позволяет резко сократить протяженность трасс КИП и электрокабелей, а также маршруты обслуживающего персонала (особенно при строительстве двух агрегатов АК-72М в одном комплексе).

Сохранено размещение контактных аппаратов в машинном зале, однако предусмотрена возможность без изменения компоновки установить стенку между машиной и контактными аппаратами, что позволит в южных районах разместить контактные аппараты на открытой площадке под навесом.

2.9. Модернизация оборудования в схеме АК-72М

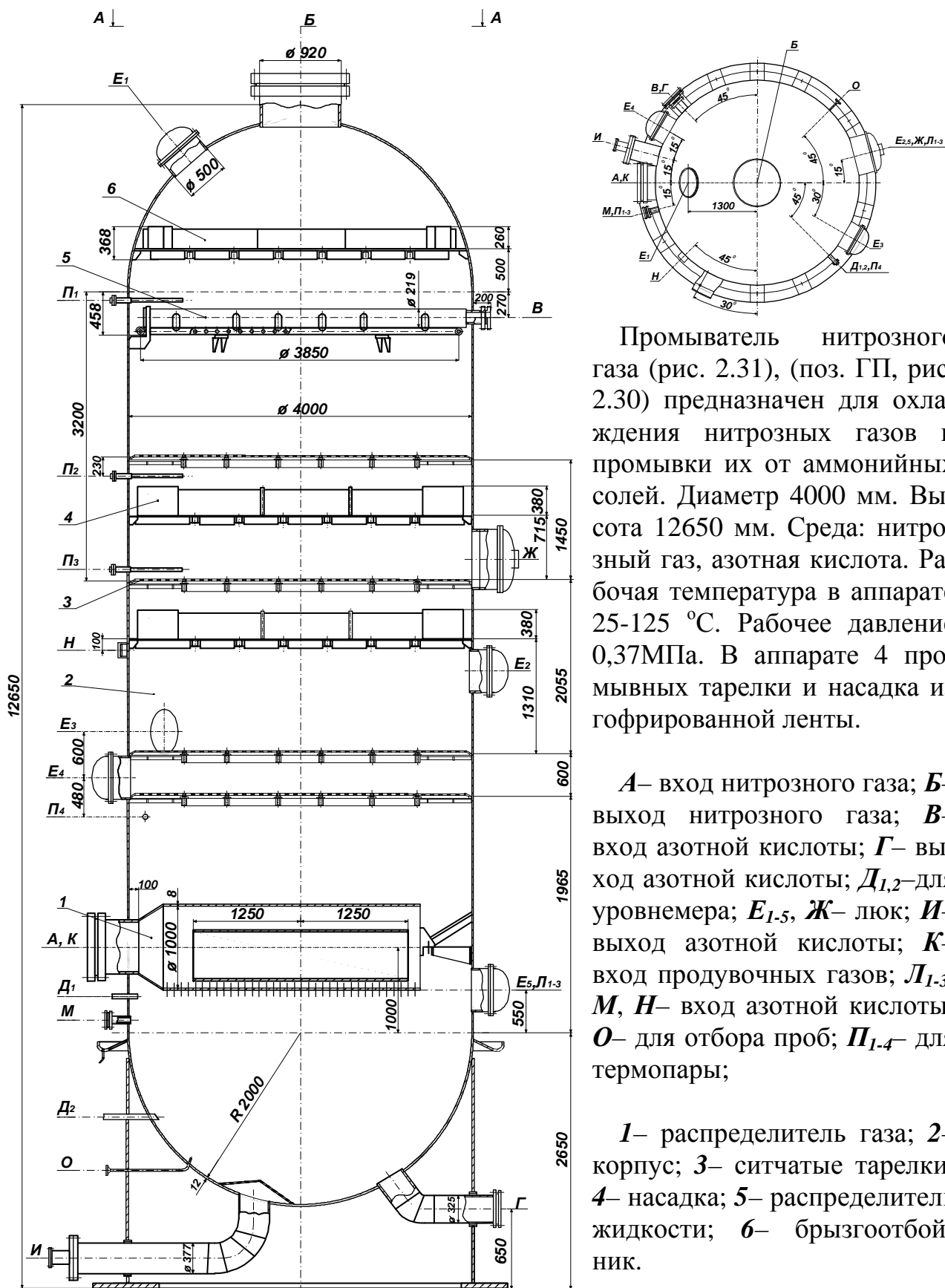


Рис. 2.31. Промыватель нитрозного газа

Промыватель нитрозного газа (рис. 2.31), (поз. ГП, рис. 2.30) предназначен для охлаждения нитрозных газов и промывки их от аммонийных солей. Диаметр 4000 мм. Высота 12650 мм. Среда: нитрозный газ, азотная кислота. Рабочая температура в аппарате 25-125 °С. Рабочее давление 0,37МПа. В аппарате 4 промывных тарелки и насадка из гофрированной ленты.

А– вход нитрозного газа; *Б*– выход нитрозного газа; *В*– вход азотной кислоты; *Г*– выход азотной кислоты; *Д_{1,2}*– для уровнемера; *Е₁₋₅*, *Ж*– люк; *И*– выход азотной кислоты; *К*– вход продувочных газов; *Л₁₋₃*, *М*, *Н*– вход азотной кислоты; *О*– для отбора проб; *П₁₋₄*– для термомпары;

1– распределитель газа; *2*– корпус; *3*– ситчатые тарелки; *4*– насадка; *5*– распределитель жидкости; *6*– брызгоотбойник.

В головном агрегате АК-72 был установлен однопоточный по газу и жидкости промыватель с провальными тарелками. В последующих агрегатах с целью снижения уноса брызг жидкости в нитрозном нагнетателе устанавливали двухпоточный промыватель с ситчатыми переливными тарелками. Сопоставление результатов работы промывателей обеих конструкций показало, что усложнение промывателя неоправданно, поэтому в модернизированном агрегате АК-72М установлен однопоточный промыватель, изображенный на рис. 2.31.

Диаметр корпуса промывателя равен 4 м. Промыватель снабжен четырьмя ситчатыми провальными тарелками с отверстиями диаметром 5 мм, шаг отверстий 8 мм, свободное сечение тарелок 37%. Между 2 и 3-й, 3 и 4-й тарелками уложены слои регулярной насадки, состоящие из шести рядов пакетов, изготовленных из гофрированных лент М-0 0,2×7,5. Общая высота пакета 440 мм. Гофры на смежных лентах наклонены к оси колонны в противоположные стороны под углом к вертикали 22 и 30°. В верхней части промывателя установлен брызгоотбойник в виде слоя регулярной насадки аналогичных характеристик.

Нитрозный газ входит в промыватель через распределитель и проходит снизу вверх со скоростью 1,4 м/с. Циркулирующая 40-45 % азотная кислота поступает на верхнюю тарелку через распределитель жидкости. Плотность орошения 17-19 м³/м².

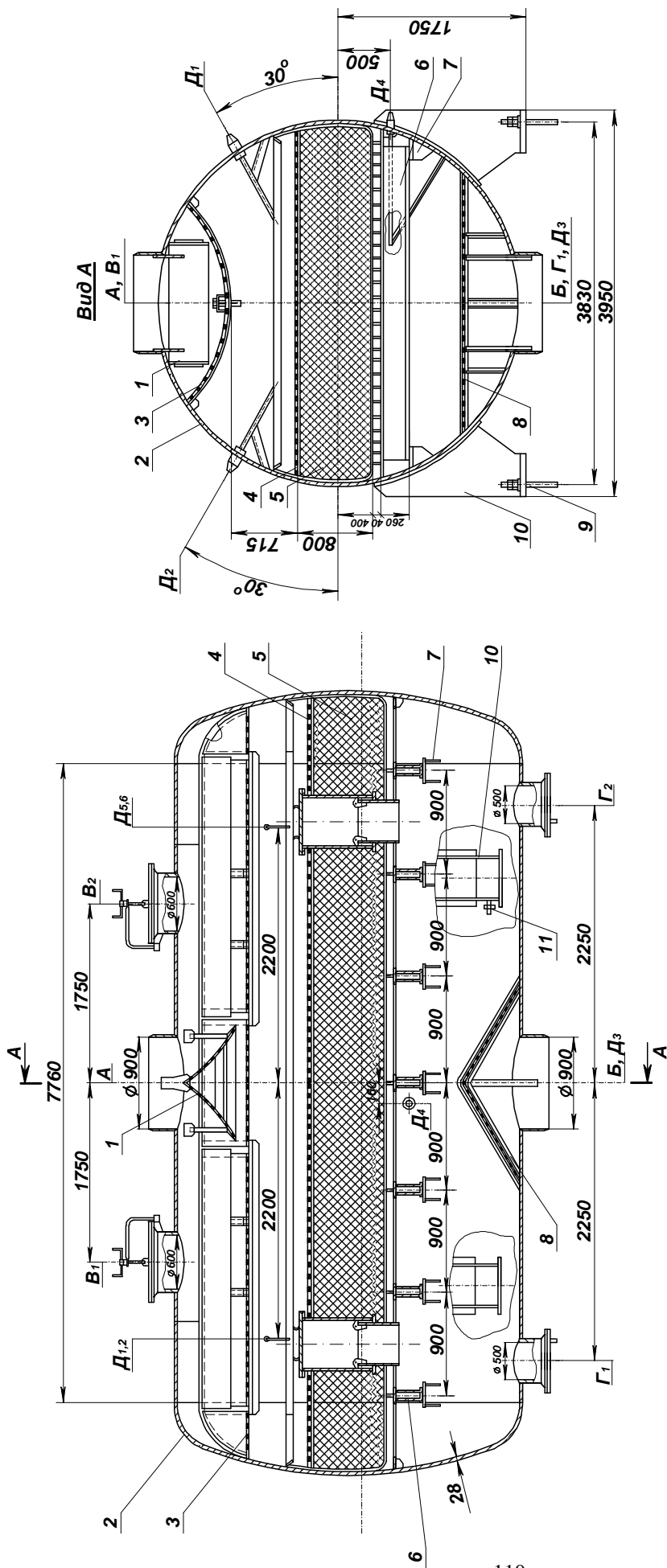
Геометрические параметры провальных тарелок выбраны из расчета устойчивой работы промывателя в диапазоне нагрузок 70-115% от номинального значения.

Реактор каталитической очистки (рис. 2.32), (поз. РКО, рис. 2.30) предназначен для каталитической очистки хвостовых газов от оксидов азота с использованием в качестве газа-восстановителя аммиака.

В модернизированном агрегате применена низкотемпературная каталитическая очистка с помощью аммиака при температуре 280-300 °С. После очистки газ нагревается в блоке нагрева газа до 760 °С.

В литературе имеются сведения, что при температурах выше 650 °С оксиды ванадия, если они присутствуют в газе, вызывают интенсивную коррозию нержавеющей стали. При содержании в отложениях до 0,1 мас. % оксидов ванадия коррозия достигает 0,5 мм/год. Хотя в выхлопном газе агрегата АК-72М пыль катализатора содержит пентоксид ванадия на несколько порядков меньше, сочли целесообразным отказаться от использования ванадиевого катализатора типа АВК и применять алюмоцинкмедный катализатор.

Корпус реактора, изображенного на рис. 2.32, представляет собой горизонтальную цилиндрическую обечайку диаметром 3,8 м с эллиптическими днищами, длина реактора 8 м. На колосниках расположен слой катализатора. Выхлопной газ входит в реактор сверху и проходит распределитель газа из перфорированного листа. Очищенный газ выходит снизу.



A – вход газа; B – выход газа; $B_{1,2}$, $\Gamma_{1,2}$ – люк; $D_{1,6}$ – для отбора проб;

1 – распределитель газа; 2 – корпус; 3 – верхняя решетка; 4 – решетка; 5 – катализатор; 6 – балка; 7 – опора; 8 – защитный колпак; 9 – болт фундаментный; 10 – опора; 11 – устройство заземления.

Рис. 2.32. Реактор каталитической очистки

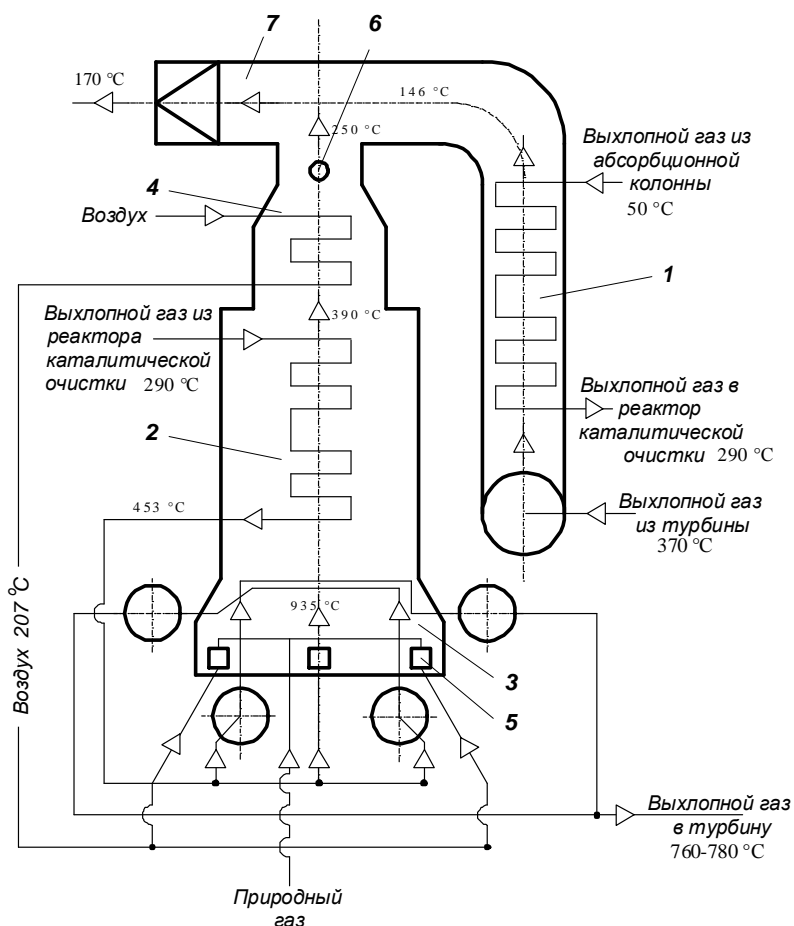


Рис. 2.33. Блок подогрева выхлопных газов

Холодные выхлопные газы из абсорбционной колонны поступают в регенеративную зону нагрева выхлопного газа, которая состоит из четырех U-образных теплообменников. Поверхность теплообмена одного теплообменника 1025 м^2 . Число труб в теплообменнике 471 шт. Диаметр и толщина стенки труб $45 \times 2 \text{ мм}$, длина 16 м. Выхлопной газ нагревается от 50 до 290 °C за счет тепла расширенных выхлопных газов после турбины, которые при этом охлаждаются от 370 до 146 °C , смешиваются с топочными газами и выбрасываются в выхлопную трубу. Нагретые до 290 °C выхлопные газы поступают вначале в реактор каталитической очистки, а затем в конвективный подогреватель, который представляет собой U-образный теплообменник, поверхность которого составляет 767 м^2 . В нем расположена 191 труба диаметром $83 \times 3 \text{ мм}$ и длиной 16 м. Здесь выхлопной газ нагревается от 290 до 453 °C топочными газами, поступающими из радиантной зоны нагрева выхлопного газа при температуре 935 °C . Топочные газы охлаждаются до 390 °C и далее поступают на обогрев воздухоподогревателя.

Нагретый до 453 °C выхлопной газ по коллектору поступает в радиантную зону, которая состоит из двух ветвей. Каждая ветвь включает 80 труб диаметром $83 \times 8 \text{ мм}$ и высотой 11,5 м. Средняя температура стенки труб 862 °C . Поверхность нагрева радиантной зоны 480 м^2 . Выхлопной газ нагревается до $760\text{--}780 \text{ °C}$ и по футерованному коллектору направляется в газовую турбину.

Блок подогрева выхлопных газов БНГ-172 (рис. 2.33.), (поз. ПВГ, рис. 2.30) предназначен для нагрева выхлопных газов от 50 до $760\text{--}780 \text{ °C}$ за счет тепла охлаждения расширенных выхлопных газов и тепла сжигания природного газа в топке радиационной части подогревателя.

1— регенеративная зона нагрева выхлопного газа; 2— конвективная зона нагрева выхлопного газа; 3— радиантная зона нагрева выхлопного газа; 4— воздухоподогреватель; 5— горелки; 6— шибер; 7— дымоход.

Обогрев радиантной зоны подогревателя осуществляется продуктами сгорания природного газа, который поступает в диффузионные горелки. Горелки установлены в нижней части подогревателя в три ряда по обе стороны вертикальных ветвей (в боковых рядах по 10 горелок, в среднем – 15). Расход природного газа 3500 м³/ч. К горелкам по коллекторам подводится воздух, нагретый до 207 °С в воздухоподогревателе. Воздух нагнетается в воздухоподогреватель вентилятором; расход воздуха 39 200 м³/ч.

Воздухоподогреватель представляет собой двухсекционный теплообменник, в трубах движется топочный газ, в межтрубном пространстве – воздух. Площадь теплообмена 383 м², диаметр труб 38×2,5 мм, их длина 3,4 м, число труб 1980, материал – углеродистая сталь. С помощью воздухоподогревателя глубже утилизируется тепло уходящих топочных газов и снижается расход топлива. Температура выбрасываемых выхлопных газов снижается с 210 °С в агрегате АК-72 до 170 °С в АК-72М.

Выходя из воздухоподогревателя, топочные газы при температуре 250 °С смешиваются с выхлопными газами и выбрасываются через выхлопную трубу при температуре 170 °С.

Разрежение в топке радиационной части создается за счет тяги выхлопной трубы. Разрежение в топке регулируется шибером с автоматическим управлением. Горелки могут работать на воздухе, подсасываемом из атмосферы, т. е. при остановленном вентиляторе. Размеры радиационной камеры в плане 16,5×5,7 м, высота 10,5 м, стенки выполнены из углеродистой стали и футерованы легковесным муллитокремнеземистым кирпичом МКРЛ-0,8. Размеры камеры регенератора в плане 15,5×2,1 м, высота 10 м, стенки выполнены из углеродистой стали и футерованы торкретбетоном. Размеры камеры конвективного подогревателя в плане 16,5×3,1, высота 4,0 м, стенки выполнены из углеродистой стали, футерованы бетоном на основе глиноземистого цемента.

Глава 3. Расчеты материальных балансов основных стадий получения азотной кислоты по схеме УКЛ-7

3.1. Материальный и тепловой балансы процесса окисления аммиака кислородом воздуха

Производительность агрегата 120 тыс. тонн моногидрата в год.

Расчетный режим времени работы агрегата 330 рабочих дней в году, 24 часа в сутки.

Давление в системе 0,716 МПа.

Температура наружного воздуха 20 °С.

Содержание аммиака в АВС 10,5 об. %.

Селективность катализатора не менее 93,5 %.

Степень абсорбции оксидов азота 98 %.

Содержание кислорода в газах после абсорбционной колонны 2,5 об. %.

Температура АВС на входе в контактный аппарат 220 °С.

Суммарную реакцию получения азотной кислоты из аммиака и кислорода воздуха (без учета побочных реакций, проходящих с образованием элементарного азота и других соединений) можно выразить уравнением:



Проектная производительность агрегата УКЛ-7 составляет 120 000 тонн в год (в пересчете на моногидрат HNO_3) или

$$120000,00 / 330 / 24 \cdot 1000,00 = 15151,52 \text{ кг/ч } 100,00 \% \text{ HNO}_3,$$

где 330– количество рабочих дней в году.

Массовый расход аммиака, теоретически необходимого для получения 15151,52 кг/ч 100,00 % азотной кислоты согласно суммарному уравнению реакции (3.1):

$$m_{\text{NH}_3}^{\Sigma, \text{теор}} = \frac{m_{\text{HNO}_3} \cdot M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{HNO}_3}} = \frac{15151,52 \cdot 17}{63} = 4088,51 \text{ кг/ч,}$$

где m_{HNO_3} – производительность установки по моногидрату азотной кислоты, кг/ч; M_{NH_3} , M_{HNO_3} (17 и 63)– молярные массы аммиака и азотной кислоты соответственно, г/моль.

Практический массовый расход аммиака, подаваемого на стадию окисления аммиака кислородом воздуха, согласно суммарному уравнению реакции (3.1):

$$m_{\text{NH}_3}^{\Sigma} = \frac{m_{\text{NH}_3}^{\Sigma, \text{теор}}}{\eta_k \cdot \eta_a} = \frac{4088,51}{0,9350 \cdot 0,9800} = 4461,98 \text{ кг/ч,}$$

где η_k – степень превращения аммиака в NO на катализаторе (селективность катализатора), д.е; η_a – степень абсорбции оксидов азота, д.е.

Практический объемный расход аммиака согласно суммарному уравне-

нию реакции (3.1):

$$V_{NH_3}^{\Sigma} = \frac{m_{NH_3}^{\Sigma} \cdot 22,4}{M_{NH_3}} = \frac{4461,98 \cdot 22,4}{17} = 5879,31 \text{ нм}^3 / \text{ч},$$

где 22,4– мольный объем газа при нормальных условиях, нл/моль.

Массовый расход кислорода, необходимого для окисления 4461,98 кг/ч аммиака, согласно суммарному уравнению реакции (3.1):

$$m_{O_2}^{\Sigma} = \frac{m_{NH_3}^{\Sigma} \cdot 2 \cdot M_{O_2}}{M_{NH_3}} = \frac{4461,98 \cdot 2 \cdot 32}{17} = 16798,04 \text{ кг} / \text{ч},$$

где M_{O_2} (32)– молярная масса кислорода, г/моль.

Объемный расход кислорода согласно суммарному уравнению реакции (3.1):

$$V_{O_2}^{\Sigma} = \frac{16798,04 \cdot 22,4}{32} = 11758,63 \text{ нм}^3 / \text{ч}.$$

В технических расчетах принято, что сухой воздух содержит 79,00 об. % азота и 21,00 об. % кислорода, часто учитывается также содержание влаги. С сухим воздухом на стадию окисления аммиака согласно суммарному уравнению реакции (3.1) должно подаваться азота:

$$V_{N_2}^{\Sigma} = \frac{V_{O_2}^{\Sigma} \cdot 79,00}{21,00} = \frac{11758,63 \cdot 79,00}{21,00} = 44234,85 \text{ нм}^3 / \text{ч}.$$

Массовый расход азота согласно суммарному уравнению реакции (3.1):

$$m_{N_2}^{\Sigma} = \frac{44234,85 \cdot 28}{22,4} = 55293,56 \text{ кг} / \text{ч}.$$

На стадию окисления аммиака согласно суммарному уравнению реакции (3.1) должно подаваться сухого воздуха:

$$V_{\text{воздуха}}^{\Sigma} = 11758,63 + 44234,85 = 55993,48 \text{ нм}^3 / \text{ч};$$
$$m_{\text{воздуха}}^{\Sigma} = 16798,04 + 55293,56 = 72091,60 \text{ кг} / \text{ч}.$$

Содержание водяных паров в воздухе при 20 °С составляет 14,70 г/кг сухого воздуха (прил., табл. 1). Тогда с сухим воздухом вводится водяных паров:

$$m_{H_2O}^{\Sigma} = \frac{72091,60 \cdot 14,70}{1000} = 1059,75 \text{ кг} / \text{ч};$$
$$V_{H_2O}^{\Sigma} = \frac{1059,75 \cdot 22,4}{18} = 1318,80 \text{ нм}^3 / \text{ч}.$$

Таким образом, на стадию окисления аммиака согласно суммарному уравнению реакции (3.1) для получения 15151,52 кг/ч 100,00 % азотной кислоты должно подаваться:

– влажного воздуха:

$$V_{\text{влажного воздуха}}^{\Sigma} = 11758,63 + 44234,85 + 1318,80 = 57312,28 \text{ нм}^3 / \text{ч};$$
$$m_{\text{влажного воздуха}}^{\Sigma} = 16798,04 + 55293,56 + 1059,75 = 73151,35 \text{ кг} / \text{ч};$$

– аммиачно-воздушной смеси:

$$V_{ABC}^{\Sigma} = 5879,31 + 57312,28 = 63191,59 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$m_{ABC}^{\Sigma} = 4461,98 + 73151,35 = 77613,33 \text{ кг/ч.}$$

Состав влажного воздуха, об. %:

$$O_2 \quad 11758,63 / 57312,28 \cdot 100,00 = 20,52;$$

$$N_2 \quad 44234,85 / 57312,28 \cdot 100,00 = 77,18;$$

$$H_2O \quad 1318,80 / 57312,28 \cdot 100,00 = 2,30.$$

Состав аммиачно-воздушной смеси, об. %:

$$NH_3 \quad 5879,31 / 63191,59 \cdot 100,00 = 9,30;$$

$$O_2 \quad 11758,63 / 63191,59 \cdot 100,00 = 18,61;$$

$$N_2 \quad 44234,85 / 63191,59 \cdot 100,00 = 70,00;$$

$$H_2O \quad 1318,80 / 63191,59 \cdot 100,00 = 2,09.$$

Состав влажного воздуха может быть также определен следующим образом. Уравнение для расчета давления насыщенного водяного пара (упругости водяного пара), МПа:

$$\lg P = 4,073 - 1657,4 / (T - 46,13).$$

$$P = 10^{4,073 - 1657,4 / (20 + 273 - 46,13)} = 0,002287 \text{ МПа.}$$

Остаточное давление определяется по формуле:

$$P_{ост} = P_б - P_p,$$

где $P_б$ – нормальное барометрическое давление, МПа; P_p – разрежение в аппарате очистки воздуха (согласно регламентным данным составляет до 2,00 кПа).

$$P_{ост} = 0,101325 - 0,002 = 0,099325 \text{ МПа.}$$

Содержание водяных паров в воздухе определяется по формуле:

$$\alpha_{H_2O} = \frac{i}{P_{ост}} \cdot 100,00,$$

где i – упругость водяных паров в воздухе, МПа.

$$\alpha_{H_2O} = \frac{0,002287}{0,099325} \cdot 100,00 = 2,30 \text{ об. \%}.$$

Содержание в воздухе N_2 и O_2 :

$$100,00 - 2,30 = 97,70 \text{ об. \%}.$$

В сухом воздухе содержится 21,00 об. % O_2 и 79,00 об. % N_2 .

Тогда кислорода во влажном воздухе:

$$97,70 \cdot 0,21 = 20,52 \text{ об. \%}.$$

Азота во влажном воздухе:

$$97,70 \cdot 0,79 = 77,18 \text{ об. \%}.$$

Таблица 3.1

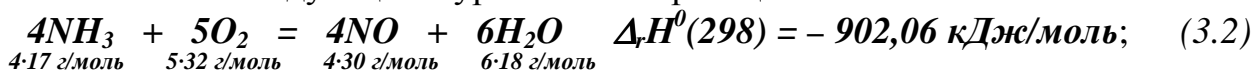
Расход и состав аммиачно-воздушной смеси согласно стехиометрии уравнения реакции (3.1) для получения 120 000 т/г 100,00 % азотной кислоты

Компонент	нм ³ /ч	об. % (возд.)	об. % (ABC)	кг/ч	мас. % (возд.)	мас. % (ABC)	кмоль/ч
1) NH_3	5879,31		9,30	4461,98		5,75	262,47
2) Воздух, в т.ч.	57312,28	100,00	90,70	73151,35	100,00	94,25	2558,59
O_2	11758,63	20,52	18,61	16798,04	22,96	21,64	524,94
N_2	44234,85	77,18	70,00	55293,56	75,59	71,24	1974,77
H_2O	1318,80	2,30	2,09	1059,75	1,45	1,37	58,88
ВСЕГО:	63191,59		100,00	77613,33		100,00	2821,06

Мольное соотношение [$O_2 : NH_3$]: $524,94 / 262,47 = 2$.

Таким образом, концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси, подаваемой на стадию окисления аммиака кислородом воздуха, согласно суммарному уравнению реакции (3.1) должна составлять 9,30 об. %.

На катализаторных сетках контактного аппарата протекают процессы, описываемые следующими уравнениями реакций:



При этом, в производственных условиях степень окисления аммиака по реакции (3.2) (селективность процесса) составляет не менее 93,50 %. Принимается также, что все побочные реакции на стадии окисления аммиака описываются суммарным уравнением (3.3).

Определение концентрации аммиака в аммиачно-воздушной смеси согласно стехиометрии реакций (3.2) и (3.3).

Объемный расход кислорода, необходимого для окисления 5879,31 нм³/ч аммиака, согласно уравнениям реакций (3.2) и (3.3):

$$V_{\text{O}_2} = \frac{5}{4} V_{\text{NH}_3} \cdot \eta_k + \frac{3}{4} V_{\text{NH}_3} (1 - \eta_k),$$

где V_{NH_3} – объемный расход аммиака, нм³/ч; η_k – селективность процесса, д.е.

$$V_{\text{O}_2} = \frac{5}{4} 5879,31 \cdot 0,9350 + \frac{3}{4} 5879,31 (1 - 0,9350) = 7158,06 \text{ нм}^3 / \text{ч} .$$

С кислородом воздуха в контактный аппарат должно подаваться

$$\text{– азота } V_{\text{N}_2} = \frac{V_{\text{O}_2} \cdot \alpha_{\text{N}_2}}{\alpha_{\text{O}_2}} = \frac{7158,06 \cdot 77,18}{20,52} = 26922,96 \text{ нм}^3 / \text{ч};$$

$$\text{– водяных паров } V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{O}_2} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{\alpha_{\text{O}_2}} = \frac{7158,06 \cdot 2,30}{20,52} = 802,32 \text{ нм}^3 / \text{ч},$$

где α_{O_2} , α_{N_2} , $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ (20,52; 77,18; 2,30) – содержание кислорода, азота и водяных паров во влажном воздухе соответственно, об. %.

Объемный расход воздуха, необходимого для окисления 5879,31 нм³/ч аммиака, согласно уравнениям реакций (3.2) и (3.3):

$$V_{\text{возд}} = V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} = 7158,06 + 26922,96 + 802,32 = 34883,34 \text{ нм}^3 / \text{ч}.$$

Объемный расход аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат, согласно уравнениям реакций (3.2) и (3.3):

$$V_{\text{ABC}} = V_{\text{NH}_3} + V_{\text{возд}} = 5879,31 + 34883,34 = 40762,65 \text{ нм}^3 / \text{ч}.$$

Концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси согласно стехиометрии реакций (3.2) и (3.3)

$$\alpha_{\text{NH}_3} = \frac{V_{\text{NH}_3}}{V_{\text{ABC}}} 100,00 = \frac{5879,31}{40762,65} 100,00 = 14,42 \text{ об. \%}.$$

Таблица 3.2

Расход и состав аммиачно-воздушной смеси согласно стехиометрии уравнений реакций (3.2 и 3.3) для получения 120 000 т/г 100,00 % азотной кислоты

Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NH ₃	5879,31	14,42	4461,98	9,11	262,47
Воздух, в т.ч.	34883,34	85,58	44524,44	90,89	1557,30
O ₂	7158,06	17,56	10225,92	20,88	319,56
N ₂	26922,96	66,05	33653,76	68,70	1201,92
H ₂ O	802,32	1,97	644,76	1,31	35,82
ВСЕГО:	40762,65	100,00	48986,42	100,00	1819,77

Мольное соотношение [O₂ : NH₃]: 319,56 / 262,47 = 1,22.

Однако при соотношении O₂ : NH₃ ≈ 1,25 степень превращения аммиака в NO незначительна. Для увеличения выхода NO требуется определенный избыток кислорода, что, естественно, вызывает необходимость снижения содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси [1-4].

Оптимальной концентрацией аммиака является наибольшее его содержание в аммиачно-воздушной смеси, при котором еще возможен высокий выход NO при соотношении O₂ : NH₃ < 2 [1-4].

Кроме того, смеси аммиака с воздухом и кислородом взрывоопасны. Нижний и верхний пределы взрывоопасности аммиачно-воздушно-кислородных смесей зависят от [1-4]:

- давления в системе;
- наличия в АВС примесей горючих газов и водяных паров;
- температуры в системе;
- размеров реактора.

Поэтому в производственных условиях концентрацию аммиака в аммиачно-воздушной смеси поддерживают в пределах 9,5 – 11,5 об. %, т.е. мольное соотношение [O₂ : NH₃] ≈ 1,7 ÷ 2. Поскольку эти значения выше 9,30 об. % (т.е. значения, соответствующего суммарному уравнению реакции (3.1)– кислород воздуха вводится в недостатке), то в систему перед стадией абсорбции через продувочную колонну подается добавочный воздух (рис. 2.1, 2.12).

При концентрации аммиака в аммиачно-воздушной смеси 10,50 об. % ее расход равен:

$$V_{ABC} = \frac{5879,31 \cdot 100,00}{10,50} = 55993,43 \text{ нм}^3 / \text{ч}.$$

В контактный аппарат поступает воздуха:

$$V_{возд} = 55993,43 - 5879,31 = 50114,12 \text{ нм}^3 / \text{ч}.$$

Необходимый для производства воздух забирается из атмосферы через воздухозаборную трубу и очищается от пыли и механических загрязнений в двухступенчатом фильтре (рис. 2.1, 2.2).

С воздухом в контактный аппарат поступает кислорода:

$$V_{O_2}^{возд} = V_{возд} \frac{\alpha_{O_2}}{100,00} = 50114,12 \frac{20,52}{100,00} = 10283,42 \text{ нм}^3 / \text{ч};$$

$$n_{O_2}^{возд} = \frac{10283,42}{22,4} = 459,08 \text{ кмоль/ч};$$

$$m_{O_2}^{возд} = 459,08 \cdot 32 = 14690,56 \text{ кг/ч},$$

где 20,52– концентрация кислорода во влажном воздухе, об. %; 22,4– мольный объем газа при нормальных условиях, л/моль; 32– молярная масса кислорода, г/моль.

С воздухом в контактный аппарат поступает азота:

$$V_{N_2}^{возд} = V_{возд} \frac{\alpha_{N_2}}{100,00} = 50114,12 \frac{77,18}{100,00} = 38678,08 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$n_{N_2}^{возд} = \frac{38678,08}{22,4} = 1726,70 \text{ кмоль/ч};$$

$$m_{N_2}^{возд} = 1726,70 \cdot 28 = 48347,60 \text{ кг/ч},$$

где 77,18– концентрация азота во влажном воздухе, об. %; 28– молярная масса азота, г/моль.

С воздухом в контактный аппарат поступает водяных паров:

$$V_{H_2O}^{возд} = V_{возд} \frac{\alpha_{H_2O}}{100,00} = 50114,12 \frac{2,30}{100,00} = 1152,62 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$n_{H_2O}^{возд} = \frac{1152,62}{22,4} = 51,46 \text{ кмоль/ч};$$

$$m_{H_2O}^{возд} = 51,46 \cdot 18 = 926,28 \text{ кг/ч},$$

где 2,30– концентрация водяных паров во влажном воздухе, об. %; 18– молярная масса водяных паров, г/моль.

Состав аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат, об. %:

NH_3	10,50;
O_2	$10283,42 / 55993,43 \cdot 100,00 = 18,37$;
N_2	$38678,08 / 55993,43 \cdot 100,00 = 69,08$;
H_2O	$1152,62 / 55993,43 \cdot 100,00 = 2,05$;
ВСЕГО:	100,00.

Массовый расход аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат:

$$m_{ABC} = 4461,98 + 14690,56 + 48347,60 + 926,28 = 68426,42 \text{ кг/ч}.$$

Состав аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат, мас. %:

NH_3	$4461,98 / 68426,42 \cdot 100,00 = 6,52$;
O_2	$14690,56 / 68426,42 \cdot 100,00 = 21,47$;
N_2	$48347,60 / 68426,42 \cdot 100,00 = 70,66$;
H_2O	$926,28 / 68426,42 \cdot 100,00 = 1,35$;
ВСЕГО:	100,00.

Как отмечалось ранее, основными реакциями, протекающими в контактном аппарате, являются (3.2) и (3.3). При этом, согласно практическим данным, по реакции (3.2) окисляется 93,50% аммиака, а оставшийся аммиак окисляется

по реакции (3.3). Значение же предельной степени окисления аммиака в NO для платиноидных сеток в интервале температур 850-1000 °С и давлений 0,5-3,0 МПа можно определить по уравнению [2]:

$$\alpha_{пред} = 3,9 \cdot T^{0,46} \cdot P^{-0,02},$$

где T – температура на сетках, К; P – давление в системе, атм. Для агрегата УКЛ-7 давление в системе составляет 0,716 МПа. Температура нитрозного газа на выходе с сеток контактного аппарата (согласно расчетам теплового баланса стадии окисления аммиака кислородом воздуха, представленным ниже) равна 879 °С.

$$\alpha_{пред} = 3,9 (879+273)^{0,4} (0,716/0,1013)^{-0,02} = 96,02 \%$$

Тогда степень приближения реакции (3.2) к равновесию:

$$\frac{93,50}{96,02} 100,00 = 97,38 \%$$

В результате окисления аммиака по реакции (3.2) образуется NO :

$$m_{NO}^{н.э} = 4461,98 \cdot 0,9350 \cdot 30 / 17 = 7362,27 \text{ кг/ч};$$

$$n_{NO}^{н.э} = 7362,27 / 30 = 245,41 \text{ кмоль/ч};$$

$$V_{NO}^{н.э} = 245,41 \cdot 22,4 = 5497,18 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 30 – молярная масса оксида азота (II), г/моль.

В результате окисления аммиака по реакции (3.3) образуется азота:

$$4461,98 (1 - 0,9350) 2 \cdot 28 / 4 / 17 = 238,85 \text{ кг/ч},$$

где 28 и 17 – молярные массы азота и аммиака соответственно, г/моль.

Поскольку азот в контактный аппарат также вводится с воздухом, то в нитрозном газе его содержится:

$$m_{N_2}^{н.э} = 238,85 + 48347,60 = 48586,45 \text{ кг/ч};$$

$$n_{N_2}^{н.э} = 48586,45 / 28 = 1735,23 \text{ кмоль/ч};$$

$$V_{N_2}^{н.э} = 1735,23 \cdot 22,4 = 38869,15 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 28 – молярная масса азота, г/моль.

В результате окисления аммиака по реакциям (3.2) и (3.3) образуется водяных паров:

$$4461,98 \cdot 6 \cdot 18 / 4 / 17 = 7086,67 \text{ кг/ч}.$$

Поскольку водяные пары в контактный аппарат также вводятся с воздухом, то в нитрозном газе их содержится:

$$m_{H_2O}^{н.э} = 7086,67 + 926,28 = 8012,95 \text{ кг/ч};$$

$$n_{H_2O}^{н.э} = 8012,95 / 18 = 445,16 \text{ кмоль/ч};$$

$$V_{H_2O}^{н.э} = 445,16 \cdot 22,4 = 9971,58 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 18 – молярная масса водяных паров, г/моль.

В процессе окисления аммиака по реакциям (3.2) и (3.3) расходуется кислорода:

- по реакции (3.2)

$$4461,98 \cdot 0,9350 \cdot 5 \cdot 32 / 4 / 17 = 9816,36 \text{ кг/ч};$$

- по реакции (3.3)

$$4461,98 (1-0,9350) 3 \cdot 32 / 4 / 17 = 409,45 \text{ кг/ч};$$

- всего

$$9816,36 + 409,45 = 10225,81 \text{ кг/ч}.$$

В нитрозном газе на выходе из контактного аппарата остаётся кислорода:

$$m_{O_2}^{н.э} = 14690,56 - 10225,81 = 4464,75 \text{ кг/ч};$$

$$n_{O_2}^{н.э} = 4464,75 / 32 = 139,52 \text{ кмоль/ч};$$

$$V_{O_2}^{н.э} = 139,52 \cdot 22,4 = 3125,25 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 32– молярная масса кислорода, г/моль.

Таким образом, в процессе окисления аммиака образуется нитрозного газа:

$$m^{н.э} = 7362,27 + 4464,75 + 48586,45 + 8012,95 = 68426,42 \text{ кг/ч}.$$

$$n^{н.э} = 245,41 + 139,52 + 1735,23 + 445,16 = 2565,32 \text{ кмоль/ч}.$$

$$V^{н.э} = 5497,18 + 3125,25 + 38869,15 + 9971,58 = 57463,16 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Состав нитрозного газа на выходе из контактного аппарата.

Компонент	об. %	мас. %
NO	$\frac{5497,18}{57463,16} 100,00=9,57$	$\frac{7362,27}{68426,42} 100,00=10,76$
O ₂	$\frac{3125,25}{57463,16} 100,00=5,44$	$\frac{4464,75}{68426,42} 100,00=6,52$
N ₂	$\frac{38869,15}{57463,16} 100,00=67,64$	$\frac{48586,45}{68426,42} 100,00=71,01$
H ₂ O	$\frac{9971,58}{57463,16} 100,00=17,35$	$\frac{8012,95}{68426,42} 100,00=11,71$
ВСЕГО:	100,00	100,00

Мольное соотношение [O₂ : NH₃]: 459,08 / 262,47 = 1,75.

Согласно стехиометрии реакций (3.2) и (3.3) для окисления 4461,98 кг/ч аммиака в контактный аппарат с воздухом необходимо ввести 10225,92 кг/ч кислорода (табл. 3.2). Избыток кислорода относительно стехиометрического количества:

$$\frac{14690,56-10225,92}{10225,92} 100,00=43,66 \text{ \%}.$$

Коэффициент пересчета с часовой производительности на 1 т моногидрата азотной кислоты составляет:

$$1000,00 / 15151,52 = 0,066,$$

где 15151,52– производительность установки, кг 100 % HNO₃/ч.

Результаты расчета материального баланса заносятся в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Материальный баланс стадии окисления аммиака кислородом воздуха (в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД (до окисления)				РАСХОД (после окисления)							
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
1) NH ₃	5879,31	10,50	4461,98	6,52	262,47	Инитрозный газ, в т.ч.					
2) Воздух, в т.ч.	50114,12	89,50	63964,44	93,48	2237,24	NO	5497,18	9,57	7362,27	10,76	245,41
O ₂	10283,42	18,37	14690,56	21,47	459,08	O ₂	3125,25	5,44	4464,75	6,52	139,52
N ₂	38678,08	69,08	48347,60	70,66	1726,70	N ₂	38869,15	67,64	48586,45	71,01	1735,23
H ₂ O	1152,62	2,05	926,28	1,35	51,46	H ₂ O	9971,58	17,35	8012,95	11,71	445,16
ВСЕГО:	55993,43	100,00	68426,42	100,00	2499,71	ВСЕГО:	57463,16	100,00	68426,42	100,00	2565,32

121

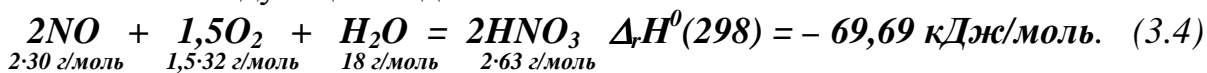
Таблица 3.4

Материальный баланс стадии окисления аммиака кислородом воздуха (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД (до окисления)				РАСХОД (после окисления)							
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
1) NH ₃	388,03	10,50	294,49	6,52	17,32	Инитрозный газ, в т.ч.					
2) Воздух, в т.ч.	3307,53	89,50	4221,65	93,48	147,66	NO	362,81	9,57	485,91	10,76	16,20
O ₂	678,71	18,37	969,58	21,47	30,30	O ₂	206,27	5,44	294,67	6,52	9,21
N ₂	2552,75	69,08	3190,94	70,66	113,96	N ₂	2565,36	67,64	3206,71	71,01	114,53
H ₂ O	76,07	2,06	61,13	1,35	3,40	H ₂ O	658,12	17,35	528,85	11,71	29,38
ВСЕГО:	3695,57	100,00	4516,14	100,00	164,98	ВСЕГО:	3792,57	100,00	4516,14	100,00	169,31

Расчет количества добавочного воздуха, вводимого в систему перед стадией абсорбции через отдувочную колонну.

Образующийся при каталитическом окислении аммиака оксид азота (II) (NO) является относительно мало реакционноспособным соединением, не реагирующим с водой. Поэтому он должен быть окислен до оксидов высших валентностей, при взаимодействии которых с водой образуется азотная кислота. Суммарное уравнение реакции получения азотной кислоты из NO может быть записано в следующем виде:



Массовый расход кислорода, теоретически необходимого для получения 15151,52 кг/ч 100,00 % азотной кислоты согласно суммарному уравнению реакции (3.4):

$$m_{O_2}^{cmex.} = \frac{m_{HNO_3} \cdot 1,5 \cdot M_{O_2}}{2 \cdot M_{HNO_3}} = \frac{15151,52 \cdot 1,5 \cdot 32}{2 \cdot 63} = 5772,01 \text{ кг/ч,}$$

где M_{O_2} и M_{HNO_3} – молярные массы кислорода и азотной кислоты соответственно, г/моль.

Объемный расход кислорода:

$$V_{O_2}^{cmex} = \frac{m_{O_2}^{cmex.} \cdot 22,4}{M_{O_2}} = \frac{5772,01 \cdot 22,4}{32} = 4040,41 \text{ нм}^3 / \text{ч.}$$

Согласно стехиометрии уравнения реакции (3.4) в систему с воздухом необходимо ввести добавочного кислорода:

$$V_{O_2}^{доб.см} = V_{O_2}^{cmex} - V_{O_2}^{к.а} = 4040,41 - 3125,25 = 915,16 \text{ нм}^3 / \text{ч,}$$

где $V_{O_2}^{к.а}$ (3125,25) – расход кислорода в нитрозном газе после стадии окисления аммиака, нм³/ч (табл. 3.3).

С этим количеством кислорода воздуха в систему поступает:

- азот $V_{N_2}^{доб.см} = V_{O_2}^{доб.см} \frac{\alpha_{N_2}}{\alpha_{O_2}} = 915,16 \frac{77,18}{20,52} = 3442,11 \text{ нм}^3 / \text{ч};$
- водяные пары $V_{H_2O}^{доб.см} = V_{O_2}^{доб.см} \frac{\alpha_{H_2O}}{\alpha_{O_2}} = 915,16 \frac{2,30}{20,52} = 102,58 \text{ нм}^3 / \text{ч,}$

где α_{O_2} , α_{N_2} , α_{H_2O} (20,52; 77,18; 2,30) – содержание кислорода, азота и водяных паров во влажном воздухе соответственно, об. %.

В схеме УКЛ-7 абсорбционная колонна имеет 47 тарелок. Сверху она орошается конденсатом водяного пара с температурой не выше 35 °С. Содержание паров воды в нитрозном газе после стадии абсорбции, об. %:

$$\alpha_{H_2O}^{abc} = \frac{P_{H_2O}}{P_{abc}} 100,00,$$

где P_{H_2O} – давление паров воды над азотной кислотой на 47-й тарелке абсорбци-

онной колонны, Па; P_{abc} – давление газа на выходе из абсорбционной колонны, Па. Давление насыщенного водяного пара при $t = 35$ °С составляет 5626 Па (приложение, табл. 1, 2).

$$\alpha_{H_2O}^{abc} = \frac{5626}{0,716 \cdot 10^6} 100,00 = 0,79 \text{ об. \%}.$$

Помимо водяных паров в выходящем из абсорбционной колонны газе содержится 2,50 об. % кислорода, 0,11 об. % оксидов азота (в пересчете на NO), остальное азот. Обозначив суммарный расход газа, выходящего из абсорбционной колонны, через $V^{6.2}$ ($нм^3/ч$), определим расход азота, вводимого в систему с избыточным кислородом:

$$V_{N_2}^{c \text{ изб. } O_2} = \frac{\alpha_{O_2}^{6.2}}{100,00} \frac{\alpha_{N_2}}{\alpha_{O_2}} V^{6.2} = \frac{2,50}{100,00} \frac{77,18}{20,52} V^{6.2} = 0,0940 V^{6.2},$$

где $\alpha_{O_2}^{6.2}$ – содержание кислорода в газе, выходящем из абсорбционной колонны, об. %.

Тогда расход компонентов в выходящем из абсорбционной колонны газе составляет, $нм^3/ч$:

- кислород: $V_{O_2}^{abc} = 0,025 V^{6.2}$;
- азот: $V_{N_2}^{abc} = 38869,15 + 3442,11 + 0,0940 V^{6.2}$;
- водяные пары: $V_{H_2O}^{abc} = 0,0079 V^{6.2}$;
- оксиды азота: $V_{NO}^{abc} = 0,0011 V^{6.2}$.

Суммарный расход газа, выходящего из абсорбционной колонны, $нм^3/ч$:
 $V^{6.2} = 0,025 V^{6.2} + 38869,15 + 3442,11 + 0,0940 V^{6.2} + 0,0079 V^{6.2} + 0,0011 V^{6.2}$.

Решая это уравнение относительно $V^{6.2}$, можно определить суммарный расход газа, выходящего из абсорбционной колонны, который равен 48522,08 $нм^3/ч$. Таким образом, расход компонентов в выходящем из абсорбционной колонны газе составляет:

- кислород: $V_{O_2}^{abc} = 0,025 V^{6.2} = 0,025 \cdot 48522,08 = 1213,05 \text{ нм}^3/ч$;
- азот: $V_{N_2}^{abc} = 38869,15 + 3442,11 + 0,0940 V^{6.2} = 38869,15 + 3442,11 + 0,0940 \cdot 48522,08 = 46872,34 \text{ нм}^3/ч$;
- водяные пары: $V_{H_2O}^{abc} = 0,0079 V^{6.2} = 0,0079 \cdot 48522,08 = 383,32 \text{ нм}^3/ч$;
- оксиды азота: $V_{NO_x}^{abc} = 0,0011 V^{6.2} = 0,0011 \cdot 48522,08 = 53,37 \text{ нм}^3/ч$.

Перед стадией абсорбции через отдувочную колонну с добавочным воздухом в систему вводятся:

- кислород $V_{O_2}^{доб} = V_{O_2}^{доб.cm} + V_{O_2}^{abc} = 915,16 + 1213,05 = 2128,21 \text{ нм}^3/ч$;
- азот $V_{N_2}^{доб} = V_{N_2}^{доб.cm} + V_{N_2}^{c \text{ изб. } O_2} = 3442,11 + 0,094 \cdot 48522,08 = 8003,19 \text{ нм}^3/ч$;
- водяные пары $V_{H_2O}^{доб} = V_{H_2O}^{доб} \frac{\alpha_{H_2O}}{\alpha_{O_2}} = 2128,21 \frac{2,30}{20,52} = 238,54 \text{ нм}^3/ч$.

Расход добавочного воздуха:

$$V_{\text{возд.}}^{\text{доб}} = 2128,21 + 8003,19 + 238,54 = 10369,94 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Таким образом, расход воздуха, необходимого для получения 15151,52 кг/ч 100,00 % азотной кислоты при заданных условиях (селективности катализатора на стадии окисления аммиака, степени абсорбции оксидов азота, содержания кислорода и оксидов азота в выходящем из абсорбционной колонны газе, температурах наружного воздуха и воды, орошающей абсорбционную колонну), составляет:

$$50114,12 + 10369,94 = 60484,06 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 50114,12 – расход воздуха, подаваемого в контактный аппарат (табл. 3.3), нм³/ч.

Таблица 3.5

Расход и состав добавочного воздуха

Воздух, в т.ч.	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
O ₂	2128,21	20,52	3040,32	22,97	95,01
N ₂	8003,19	77,18	10004,12	75,58	357,29
H ₂ O	238,54	2,30	191,70	1,45	10,65
ВСЕГО:	10369,94	100,00	13236,14	100,00	462,95

Таблица 3.6

Расход и состав воздуха, необходимого для получения 15151,52 кг/ч (120 000 м²) 100,00 % азотной кислоты

Воздух, в т.ч.	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
O ₂	12411,33	20,52	17730,56	22,97	554,08
N ₂	46681,60	77,18	58352,00	75,59	2084,00
H ₂ O	1391,13	2,30	1117,80	1,44	62,10
ВСЕГО:	60484,06	100,00	77200,36	100,00	2700,18

Тепловой баланс стадии окисления аммиака кислородом воздуха

При составлении теплового баланса теплосодержание *k*-го потока определится как

$$Q_n = \sum \left((c_p)_{i(t_k)} \cdot n_i \right) t_k,$$

здесь $(c_p)_{i(t_k)}$ – теплоемкость *i*-го компонента при температуре *k*-го потока, Дж/(моль·К); n_i – количество *i*-го компонента, моль; t_k – температура *k*-го потока, °С.

При этом теплосодержание водяного пара следует определять как:

$$Q_{\text{в.п.}} = i''_{\text{в.п.}}(t_k) \cdot m_{\text{в.п.}},$$

здесь $i''_{\text{в.п.}}(t_k)$ – энтальпия водяного пара при температуре *k*-го потока, кДж/кг; $m_{\text{в.п.}}$ – масса водяного пара, кг.

Величина тепловыделения за счет протекания химической реакции, описываемой несколькими маршрутами, определяется по закону Гесса (тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса (промежуточных стадий), а опре-

деляется только начальным и конечным состояниями системы (т. е. состоянием исходных веществ и продуктов реакции)). Следствие из закона Гесса. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ.

$$Q_{x.p} = \sum(\Delta_f H^0(298)_i \cdot n_i^K) - \sum(\Delta_f H^0(298)_i \cdot n_i^H),$$

здесь $\Delta_f H^0(298)_i$ – изменение стандартной энтальпии при образовании i -го вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101,325 кПа (1 атм) и 298 К (25 °С), кДж/моль; n_i^H , n_i^K – начальные и конечные количества i -го вещества, моль.

Если же количество прореагировавшего вещества по каждому независимому маршруту известно, тепло химической реакции можно определить по правилу аддитивности:

$$Q_{x.p} = -\sum(\Delta_r H^0(298)_j \cdot \Delta n_{ij}),$$

здесь $\Delta_r H^0(298)_j$ – стандартный тепловой эффект реакции, протекающей по j -му маршруту, кДж/моль; Δn_{ij} – изменение количества ключевого i -го вещества по j -му маршруту, моль.

Под стандартным тепловым эффектом понимают его величину при давлении $P^\circ = 1,01325 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст. = 1 атм) – стандартном давлении – и температуре T , К. Так как термохимические исследования чаще всего проводят при 25 °С, то в справочных таблицах тепловые эффекты реакции приводят при $T = 298,15$ К (для краткости записи 298,15 заменяется 298). Стандартный тепловой эффект реакции при 298,15 К принято записывать в виде $\Delta_r H^0(298)$. За стандартное состояние чистого жидкого или твердого (кристаллического) вещества принимается его наиболее устойчивое физическое состояние при данной температуре и нормальном атмосферном давлении. В качестве стандартного состояния для газа принято гипотетическое (воображаемое) состояние, при котором газ, находясь при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, подчиняется законам идеальных газов, а его энтальпия равна энтальпии реального газа.

Из уравнения теплового баланса рассматриваемого процесса:

$$\sum Q_{n, \text{прит}} + Q_{x.p} = \sum Q_{n, \text{расх}} + Q_{m/n},$$

здесь $Q_{m/n}$ – величина теплопотерь или теплоподвода (в последнем случае ее следует ставить в левой части уравнения).

Из уравнения теплового баланса можно определить неизвестную температуру входного (или выходного) потока, или количество подводимой теплоты.

Средние теплоемкости компонентов (Дж/(моль·К)) в интервале температур $0 \div t$ °С могут быть рассчитаны согласно следующим уравнениям [6]:

$$C_{NH_3} = 29,8 + 0,02548 (t+273) - 167000 / (t+273)^2; \quad (3.5)$$

$$C_{O_2} = 31,46 + 0,00339 (t+273) - 377000 / (t+273)^2; \quad (3.6)$$

$$C_{N_2} = 27,88 + 0,00427 (t+273); \quad (3.7)$$

$$C_{H_2O}^2 = 30,00 + 0,01071 (t+273) + 33000 / (t+273)^2; \quad (3.8)$$

$$C_{NO} = 29,33 + 0,003855 (t+273) - 58660 / (t+273)^2; \quad (3.9)$$

$$C_{NO_2} = 43,00 + 0,0085476 (t + 273) - 674590 / (t + 273)^2, \quad (3.10)$$

где t – температура потока, $^{\circ}C$.

Целью теплового расчета контактного аппарата является определение количества тепла, выделяющегося в результате протекания экзотермических реакций окисления аммиака, и температуры нитрозного газа на выходе с каталитических сеток.

Приход тепла

В контактный аппарат на стадии окисления аммиака тепло вносится аммиачно-воздушной смесью, а также выделяется в результате протекания экзотермических реакций (3.2 и 3.3).

1) Тепло, вносимое в контактный аппарат аммиачно-воздушной смесью.

$$Q_{ABC}^{ex} = (c_{NH_3} \cdot n_{NH_3} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{ABC}^{ex},$$

где c_{NH_3} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NH_3} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NH_3 , O_2 , N_2 и H_2O на входе в контактный аппарат соответственно; t_{ABC}^{ex} – температура аммиачно-воздушной смеси на входе в контактный аппарат, $^{\circ}C$.

Теплоемкости компонентов аммиачно-воздушной смеси на входе в контактный аппарат при температуре $220^{\circ}C$ (согласно уравнениям 3.5-3.8), Дж/(моль·К).

NH_3	O_2	N_2	H_2O
41,675	31,580	29,985	35,416

$$Q_{ABC}^{ex} = (41,675 \cdot 262,47 + 31,580 \cdot 459,08 + 29,985 \cdot 1726,70 + 35,416 \cdot 51,46) \cdot 220;$$

$$Q_{ABC}^{ex} = 17387433,91 \text{ кДж/ч} = 17387,43 \text{ МДж/ч},$$

где 262,47; 459,08; 1726,70; 51,46 – количества аммиака, кислорода, азота и водяных паров соответственно в аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат, кмоль/ч; 220 – температура аммиачно-воздушной смеси на входе в контактный аппарат, $^{\circ}C$.

2) Тепло, выделяющееся в контактном аппарате при окислении аммиака кислородом воздуха по реакциям (3.2, 3.3).

$$Q_{x,p} = (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^k + \Delta_f H^0(298)_{H_2O} \cdot n_{H_2O}^k) - (\Delta_f H^0(298)_{NH_3} \cdot n_{NH_3}^h + \Delta_f H^0(298)_{H_2O} \cdot n_{H_2O}^h) \cdot 1000,$$

где $\Delta_f H^0(298)_{NH_3}$, $\Delta_f H^0(298)_{NO}$ и $\Delta_f H^0(298)_{H_2O}$ – изменение стандартной энтальпии при образовании NH_3 , NO и H_2O , кДж/моль; n^h , n^k – начальные и конечные количества вещества, кмоль/ч.

Изменение стандартной энтальпии при образовании вещества [6].

Вещество	NH_3	H_2O	NO
$\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль	-45,94	-241,81	91,26

$$Q_{x,p} = -[(91,26 \cdot 245,41 + (-241,81) \cdot 445,16) - ((-45,94) \cdot 262,47 + (-241,81) \cdot 51,46)] \cdot 1000$$

$$Q_{x,p} = 60746608,60 \text{ кДж/ч} = 60746,61 \text{ МДж/ч}.$$

245,41 и 445,16 – количества оксида азота и водяных паров соответственно в

нитрозном газе, выходящем с сеток контактного аппарата, кмоль/ч; 262,47 и 51,46– количества аммиака и водяных паров соответственно в аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат, кмоль/ч.

Общий приход тепла в контактный аппарат:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{ABC} + Q_{x,p} = 17387,43 + 60746,61 = 78134,04 \text{ МДж/ч.}$$

Расход тепла

С сеток контактного аппарата тепло уносится нитрозными газами, а также происходят частичные потери тепла в окружающую среду через стенку контактного аппарата. Если не учитывать теплопотери, то количество тепла, уносимого нитрозными газами равно общему приходу тепла в контактный аппарат.

Кроме того, количество тепла, уносимого нитрозными газами, может быть рассчитано по формуле:

$$Q_{n,z}^{6blx} = \sum \left((c_p)_i (t_{n,z}^{6blx}) \cdot n_{i,n,z}^{6blx} \right) t_{n,z}^{6blx},$$

где $(c_p)_i (t_{n,z}^{6blx})$ – теплоемкость i -го компонента нитрозного газа при температуре $t_{n,z}^{6blx}$, Дж/(моль·К); $n_{i,n,z}^{6blx}$ – количество i -го компонента нитрозного газа, кмоль/ч; $t_{n,z}^{6blx}$ – температура нитрозных газов на выходе с сеток контактного аппарата, °С;

Зная количества компонентов нитрозного газа (табл. 3.3), а также средние теплоемкости компонентов (Дж/(моль·К)) в интервале температур $0 \div t$ °С (уравнения 3.6-3.9), количество тепла, уносимое нитрозными газами, может быть записано в следующем виде:

$$\begin{aligned} 78134,04 \cdot 1000 = & ((29,33 + 0,003855 (t_{n,z}^{6blx} + 273) - 58660 / (t_{n,z}^{6blx} + 273)^2) 245,41 + \\ & + (31,46 + 0,00339 (t_{n,z}^{6blx} + 273) - 377000 / (t_{n,z}^{6blx} + 273)^2) 139,52 + \\ & + (27,88 + 0,00427 (t_{n,z}^{6blx} + 273)) 1735,23 + \\ & + (30,00 + 0,01071 (t_{n,z}^{6blx} + 273) + 33000 / (t_{n,z}^{6blx} + 273)^2) 445,16) t_{n,z}^{6blx}. \end{aligned}$$

Решая это уравнение относительно $t_{n,z}^{6blx}$, можно определить температуру нитрозных газов на выходе с сеток контактного аппарата, которая составляет 879 °С.

Тогда теплоемкости компонентов нитрозного газа на выходе из контактного аппарата согласно уравнениям 3.6-3.9 составят, Дж/(моль·К):

NO	O ₂	N ₂	H ₂ O
33,727	35,081	32,799	42,363

Результаты расчетов заносим в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Тепловой баланс стадии окисления аммиака кислородом воздуха
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД			РАСХОД		
Статьи прихода	МДж/ч	%	Статьи расхода	МДж/ч	%
1) Тепло, вносимое аммиачно-воздушной смесью	17387,43	22,25	1) Тепло, уносимое нитрозными газами	78134,04	100,00
2) Тепло химической реакции	60746,61	77,75	ВСЕГО:	78134,04	100,00
ВСЕГО:	78134,04	100,00			

Таблица 3.8

Тепловой баланс стадии окисления аммиака кислородом воздуха
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД			РАСХОД		
Статьи прихода	МДж/т	%	Статьи расхода	МДж/т	%
1) Тепло, вносимое аммиачно-воздушной смесью	1147,57	22,25	1) Тепло, уносимое нитрозными газами	5156,85	100,00
2) Тепло химической реакции	4009,28	77,75	ВСЕГО:	5156,85	100,00
ВСЕГО:	5156,85	100,00			

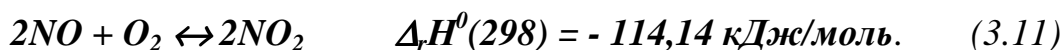
3.2. Материальный и тепловой расчеты котла-утилизатора

Образовавшиеся в процессе контактного окисления нитрозные газы с температурой 879 °С поступают в трубное пространство котла-утилизатора нитрозных газов (рис. 2.8), обтекая пароперегреватель, встроенный в нижней части контактного аппарата (рис. 2.1, 2.7). В котле-утилизаторе за счёт охлаждения горячих нитрозных газов до температуры 230-285 °С происходит испарение питательной воды и образование насыщенного пара, который, проходя пароперегреватель, превращается в перегретый пар давлением 1,3-1,5 МПа и температурой 230-250°С.

Исходные данные для расчета (для котла-утилизатора марки Г-335БПЭ) [3].
 Температура нитрозного газа на входе в котел-утилизатор 879 °С.
 Температура нитрозного газа на выходе из котла-утилизатора 250 °С.
 Температура пароводяной смеси на входе в котел-утилизатор 130 °С.
 Температура перегретого пара на выходе из пароперегревателя 250 °С.
 Давление перегретого пара на выходе из пароперегревателя 1,5 МПа.

Расчет равновесной степени окисления NO в NO₂

Процесс окисления NO протекает по уравнению реакции:



Данная реакция протекает с уменьшением числа молей и имеет большой экзотермический эффект. Согласно правилу Ле-Шателье для повышения степени превращения и смещения равновесия в сторону продуктов эту реакцию желательно проводить при повышенных давлениях и пониженной температуре.

Расчет равновесного состава газа при окислении NO в NO_2 можно провести, используя величину равновесной степени окисления x_p , которая показывает отношение количества прореагировавшего NO к его количеству в исходной смеси. Процесс окисления оксида азота (II) кислородом (уравнение 3.11) характеризуется константой равновесия, обычно выражаемой через парциальные давления компонентов [1-4]:

$$K_p = \frac{P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{NO_2}}. \quad (3.12)$$

Температурная зависимость константы равновесия реакции окисления оксида азота (II) (уравнение 3.11) может быть вычислена с большой степенью точности по уравнению Боденштейна (для давления, выраженного в МПа [2-4]):

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{NO_2}} = \left(-\frac{5749}{T} + 1,75 \lg T - 0,0005 T + 1,8306 \right), \quad (3.13)$$

где T – температура нитрозного газа, K .

Для расчета равновесной степени окисления оксида азота выразим парциальные давления газов, входящие в уравнение равновесия, через общее давление в зависимости от начальной концентрации газа.

Введем обозначения:

$2a$ – начальная концентрация NO , мол. доли;

b – начальная концентрация O_2 , мол. доли;

x_p – равновесная степень окисления NO , доли единицы;

$P_{общ}$ – общее давление газа, МПа.

Общее количество исходного газа примем за единицу. Равновесные концентрации компонентов газовой смеси согласно реакции (3.11) составят:

Компонент	NO	O_2	NO_2
Концентрации, мол. доли	$2a(1-x_p)$	$b-a \cdot x_p$	$2a \cdot x_p$
ВСЕГО:	$2a(1-x_p) + b - a \cdot x_p + 2a \cdot x_p$ $2a - 2a \cdot x_p + b - a \cdot x_p + 2a \cdot x_p$ $2a + b - a \cdot x_p$ (т.к. $2a + b = 1$) $1 - a \cdot x_p$		

Тогда парциальные давления компонентов газа в момент равновесия будут равны:

$$P_{NO} = \frac{2a(1-x_p)}{1-ax_p} P_{общ}; \quad P_{O_2} = \frac{b-ax_p}{1-ax_p} P_{общ}; \quad P_{NO_2} = \frac{2ax_p}{1-ax_p} P_{общ}$$

Подставляя значения парциальных давлений в уравнение равновесия (3.12.), получим:

$$K_p = \frac{P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{NO_2}^2} = \frac{\left[\frac{2a(1-x_p)}{1-ax_p} P_{общ} \right]^2 \frac{b-ax_p}{1-ax_p} P_{общ}}{\left[\frac{2ax_p}{1-ax_p} P_{общ} \right]^2} = \frac{(2a)^2 (1-x_p)^2 P_{общ}^2 \frac{(b-ax_p) P_{общ}}{(1-ax_p)}}{(2ax_p)^2 P_{общ}^2 (1-ax_p)^2}.$$

Откуда

$$K_p = \frac{(1-x_p)^2 (b-ax_p)}{x_p^2 (1-ax_p)} P_{общ}. \quad (3.14)$$

Расчет равновесных концентраций газа по этой формуле дает правильные результаты лишь при температуре выше $200^\circ C$, так как при более низких температурах происходит образование оксида азота (IV) и оксида азота (III), ведущее к уменьшению объема, не учитываемому данной формулой. Подставляя в данное уравнение значения начальных концентраций исходных компонентов, общее давление газа, а также константу равновесия и решая его относительно x_p , можно определить равновесную степень превращения NO в NO_2 , а также равновесный состав газовой смеси при заданных условиях.

Температура нитрозных газов на выходе из котла-утилизатора $250^\circ C$. Константа равновесия реакции окисления оксида азота (II) при данной температуре, согласно уравнению (3.13), составляет (для давления, выраженного в МПа [2-4]):

$$K_p = 10^{\left(-\frac{5749}{250+273} + 1,75 \lg(250+273) - 0,0005(250+273) + 1,8306 \right)} = 0,0000216.$$

Определим равновесную степень окисления NO при $t=250^\circ C$ и $P_{общ}=0,716$ МПа для следующего состава газа (табл. 3.3): 9,57 об. % NO ; 5,44 об. % O_2 ; 67,64 об. % N_2 ; 17,35 об. % H_2O . Тогда:

$$2a = 0,0957 \text{ мол. доли}; \quad a = 0,04785 \text{ мол. доли}; \quad b = 0,0544 \text{ мол. доли}.$$

Подставляя в уравнение (3.14.) значения a , b , $P_{общ}$, K_p , и решая его относительно x_p , получаем значение равновесной степени окисления NO .

$$0,0000216 = \frac{(1-x_p)^2 (0,0544 - 0,04785 x_p)}{x_p^2 (1 - 0,04785 x_p)} 0,716.$$

Из этого уравнения определяем $x_p = 0,95$ д.е.

Расчет степени окисления NO в NO_2 в котле-утилизаторе

Средняя температура нитрозного газа в котле-утилизаторе:

$$t_{cp} = \frac{879 + 250}{2} = 564,5^\circ C.$$

Секундный расход газа в рабочих условиях:

$$V_{сек} = \frac{57463,16 (564,5 + 273) 0,1013}{3600 \cdot 273 \cdot 0,716} = 6,93 \text{ м}^3/\text{с},$$

где 57463,16– расход нитрозного газа на входе в котел-утилизатор, $нм^3/ч$; 564,5–

средняя температура нитрозного газа в котле-утилизаторе, °С; 0,716– рабочее давление нитрозного газа в котле-утилизаторе, МПа.

Время пребывания газа в окислительном объеме котла-утилизатора:

$$\tau = \frac{V_{св}}{V_{сек}} = \frac{24,00}{6,93} = 3,5 с,$$

где $V_{св}$ (24,00)– свободный объем котла-утилизатора, $м^3$.

Как было установлено Боденштейном, окисление оксида азота протекает по уравнению третьего порядка. Дифференциальное уравнение скорости окисления оксида азота кислородом имеет следующий вид [2-4]:

$$-\frac{dP_{NO}}{d\tau} = \frac{dP_{NO_2}}{d\tau} = k_1 \cdot P_{NO}^2 \cdot P_{O_2} - k_2 \cdot P_{NO_2}^2, \quad (3.15)$$

где k_1, k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций, $МПа^{-2} \cdot с^{-1}$; $P_{NO}, P_{O_2}, P_{NO_2}$ – парциальные давления компонентов, МПа.

Когда окисление оксида азота протекает практически необратимо (что вполне правомерно до температур примерно 300 °С), диссоциацией диоксида азота можно пренебречь. В этом случае уравнение скорости окисления оксида азота примет следующий вид:

$$-\frac{dP_{NO}}{d\tau} = \frac{dP_{NO_2}}{d\tau} = k_1 \cdot P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}. \quad (3.16)$$

Обозначим:

$2a$ – начальная концентрация NO , мол. доли;

b – начальная концентрация O_2 , мол. доли;

α – степень окисления NO , д.е.;

$P_{общ}$ – общее давление газа, МПа.

Отсюда получим:

$$P_{NO} = 2a(1-\alpha)P_{общ}; \quad P_{O_2} = (b-a \cdot \alpha)P_{общ}; \quad P_{NO_2} = 2a \cdot \alpha \cdot P_{общ}.$$

После подстановки этих значений в уравнение (3.16) оно примет следующий вид:

$$\frac{d(a \cdot \alpha)}{d\tau} = 2 \cdot k_1 \cdot P_{общ}^2 \cdot a^2 (1-\alpha)^2 (b-a \cdot \alpha). \quad (3.17)$$

Приняв $2k_1 = k$, имеем

$$\frac{d(a \cdot \alpha)}{d\tau} = k \cdot P_{общ}^2 \cdot a^2 (1-\alpha)^2 (b-a \cdot \alpha). \quad (3.18)$$

После интегрирования получим:

$$k \cdot \tau \cdot P_{общ}^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)\alpha}{(1-\alpha)a} + \ln \frac{1-\alpha}{1-\frac{\alpha \cdot a}{b}} \right]. \quad (3.19)$$

Обозначая через γ отношение концентрации кислорода к половине концентрации оксида азота ($\gamma = b/a$) и подставляя в уравнение (3.19) значение $b=a \cdot \gamma$, получим:

$$k \cdot a^2 \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot \tau = \frac{\alpha}{(\gamma-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(\gamma-1)^2} \ln \frac{\gamma(1-\alpha)}{(\gamma-\alpha)}, \quad (3.20)$$

где k – константа скорости реакции окисления NO в NO_2 , $\text{МПа}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; a – половина начальной концентрации NO , мол. доли; $P_{\text{общ}}$ – общее давление в системе, МПа ; τ – время пребывания газа в окислительном объеме, с ; α – степень окисления NO в NO_2 , д. е.; $\gamma = b/a$; b – начальная концентрация O_2 , мол. доли.

Значения констант скорости реакции окисления NO в NO_2 k представлены в табл. 3.9 и на рис. 3.1 (по данным Боденштейна). Выше 300°C константа скорости стремится к постоянному значению (табл. 3.9, рис. 3.1).

Таблица 3.9

Константы скорости окисления NO в NO_2 кислородом при различных температурах

Температура, $^\circ\text{C}$	k , ($\text{МПа}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$)
0	6753,64
30	4170,93
60	2845,10
100	1869,51
140	1313,12
200	846,10
240	663,46
300	496,58
340	422,35
390	355,03

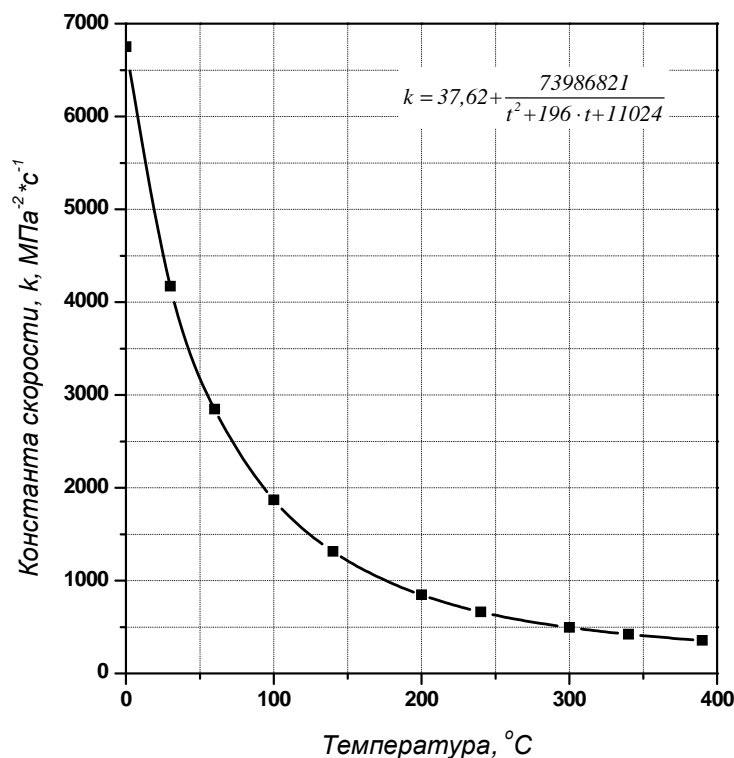


Рис. 3.1. Константы скорости k ($\text{МПа}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) реакции окисления NO в NO_2 кислородом при различных температурах t ($^\circ\text{C}$)

Исходя из уравнения (3.20), В.А. Каржавин составил номограмму для определения скорости окисления NO (рис. 3.2).

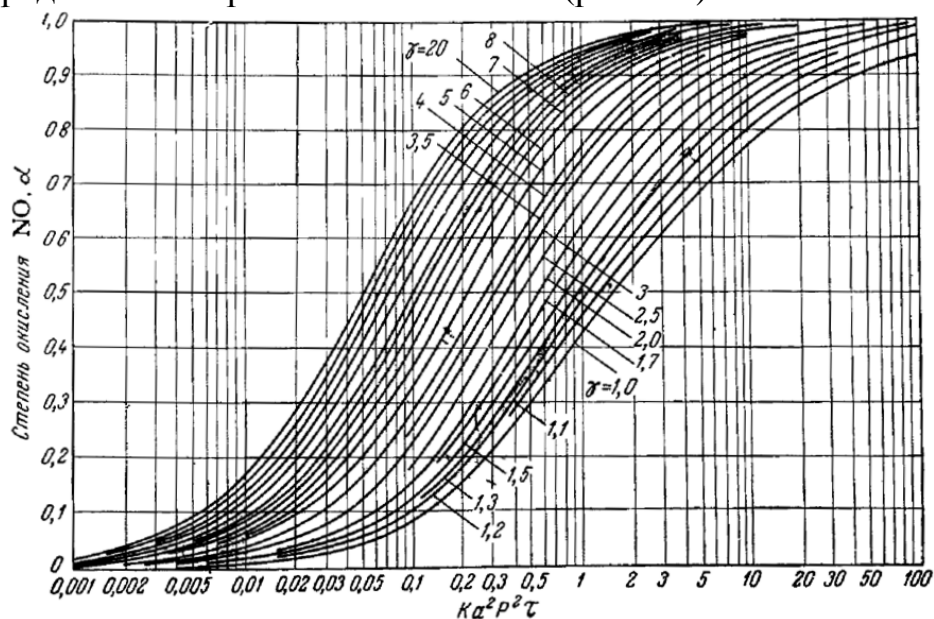


Рис. 3.2. Номограмма В.А. Каржавина для определения степени окисления оксида азота

Расчет степени окисления NO в NO_2 в котле-утилизаторе при следующих условиях: начальная концентрация NO 9,57 об. %, начальная концентрация O_2 5,44 об. % (табл. 3.3), общее давление газа 0,716 МПа, средняя температура нитрозного газа 564,5 °С, время пребывания газа в окислительном объеме (τ) 3,5 с.

Константа скорости реакции окисления NO в NO_2 k при средней температуре газа в котле-утилизаторе, равной 564,5 °С, составляет 205,47 МПа²·с⁻¹ (табл. 3.9, рис. 3.1). Подставляя значения k (МПа²·с⁻¹), $a = 0,04785$ мол. доли, P (МПа), τ (с), $b = 0,0544$ мол. доли, $\gamma = b/a = 0,0544 / 0,04785 = 1,14$ д.е. в уравнение (3.20), получаем:

$$205,47 \cdot 0,04785^2 \cdot 0,716^2 \cdot 3,5 = \frac{\alpha}{(1,14 - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(1,14 - 1)^2} \ln \frac{1,14(1 - \alpha)}{(1,14 - \alpha)}$$

Из этого уравнения определяем $\alpha = 0,42$ д.е.

Степень приближения к равновесию реакции (3.11) составляет:

$$\frac{0,42}{0,95} 100,00 = 44 \%$$

Определение степени окисления NO в NO_2 кислородом с использованием номограммы Каржавина (рис. 3.2).

$$k \cdot a^2 \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot \tau = 205,47 \cdot 0,04785^2 \cdot 0,716^2 \cdot 3,5 = 0,84,$$

$$\gamma = b/a = 0,0544 / 0,04785 = 1,14.$$

По рис. 3.2 определяем, что $\alpha \approx 0,42$ д.е.

По реакции (3.11) окисляется NO :

$$7362,27 \cdot 0,42 = 3092,15 \text{ кг/ч.}$$

Остается NO :

$$7362,27 - 3092,15 = 4270,12 \text{ кг/ч;}$$

$$4270,12 / 30 = 142,34 \text{ кмоль/ч;}$$

$$142,34 \cdot 22,4 = 3188,42 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 30– молярная масса NO , г/моль.

В результате окисления NO по реакции (3.11) образуется NO_2 :

$$3092,15 \cdot 2 \cdot 46 / 2 / 30 = 4741,30 \text{ кг/ч};$$

$$4741,30 / 46 = 103,07 \text{ кмоль/ч};$$

$$103,07 \cdot 22,4 = 2308,77 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 46– молярная масса NO_2 , г/моль.

По реакции (3.11) расходуется кислорода:

$$3092,15 \cdot 32 / 2 / 30 = 1649,15 \text{ кг/ч}.$$

Остается кислорода:

$$4464,75 - 1649,15 = 2815,60 \text{ кг/ч};$$

$$2815,60 / 32 = 87,99 \text{ кмоль/ч};$$

$$87,99 \cdot 22,4 = 1970,98 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

где 32– молярная масса O_2 , г/моль.

Тогда расход газа на выходе из котла-утилизатора составит:

$$3188,42 + 2308,77 + 1970,98 + 38869,15 + 9971,81 = 56308,90 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$4270,12 + 4741,30 + 2815,60 + 48586,45 + 8012,95 = 68426,42 \text{ кг/ч};$$

$$142,34 + 103,07 + 87,99 + 1735,23 + 445,16 = 2513,79 \text{ кмоль/ч}.$$

Состав нитрозного газа на выходе из котла-утилизатора.

Компонент	об. %	мас. %
NO	$\frac{3188,42}{56308,90} 100,00 = 5,66$	$\frac{4270,12}{68426,42} 100,00 = 6,24$
NO_2	$\frac{2308,77}{56308,90} 100,00 = 4,10$	$\frac{4741,30}{68426,42} 100,00 = 6,93$
O_2	$\frac{1970,98}{56308,90} 100,00 = 3,50$	$\frac{2815,60}{68426,42} 100,00 = 4,11$
N_2	$\frac{38869,15}{56308,90} 100,00 = 69,03$	$\frac{48586,45}{68426,42} 100,00 = 71,01$
H_2O	$\frac{9971,58}{56308,90} 100,00 = 17,71$	$\frac{8012,95}{68426,42} 100,00 = 11,71$
ВСЕГО:	100,00	100,00

Результаты расчетов заносим в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Материальный баланс процесса окисления NO кислородом в котле-утилизаторе
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NO	5497,18	9,57	7362,27	10,76	245,41	NO	3188,42	5,66	4270,12	6,24	142,34
O ₂	3125,25	5,44	4464,75	6,52	139,52	NO ₂	2308,77	4,10	4741,30	6,93	103,07
N ₂	38869,15	67,64	48586,45	71,01	1735,23	O ₂	1970,98	3,50	2815,60	4,11	87,99
H ₂ O	9971,58	17,35	8012,95	11,71	445,16	N ₂	38869,15	69,03	48586,45	71,01	1735,23
ВСЕГО:	57463,16	100,00	68426,42	100,00	2565,32	H ₂ O	9971,58	17,71	8012,95	11,71	445,16
						ВСЕГО:	56308,90	100,00	68426,42	100,00	2513,79

135

Таблица 3.11

Материальный баланс процесса окисления NO кислородом в котле-утилизаторе
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
NO	362,81	9,57	485,91	10,76	16,20	NO	210,44	5,66	281,83	6,24	9,39
O ₂	206,27	5,44	294,67	6,52	9,21	NO ₂	152,38	4,10	312,93	6,93	6,80
N ₂	2565,36	67,64	3206,71	71,01	114,53	O ₂	130,08	3,50	185,82	4,11	5,81
H ₂ O	658,12	17,35	528,85	11,71	29,38	N ₂	2565,36	69,03	3206,71	71,01	114,53
ВСЕГО:	3792,56	100,00	4516,14	100,00	169,31	H ₂ O	658,12	17,71	528,85	11,71	29,38
						ВСЕГО:	3716,38	100,00	4516,14	100,00	165,91

Тепловой расчет котла-утилизатора

Целью теплового расчета котла-утилизатора является определение количества тепла, расходуемого на образование перегретого пара, и производительности аппарата по перегретому пару.

Приход тепла

В котел-утилизатор на стадии утилизации тепла и окисления NO кислородом тепло вносится нитрозными газами, питательной водой, идущей на образование пара, а также выделяется в результате протекания экзотермической реакции (3.11). Тепло уносится нитрозными газами, перегретым паром, а также за счет теплопотерь.

1) Тепло, вносимое нитрозными газами в котел-утилизатор.

$$Q_{н.г}^{ex} = (c_{NO} \cdot n_{NO} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{н.г}^{ex},$$

где c_{NO} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NO} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , O_2 , N_2 и H_2O на входе в котел-утилизатор соответственно; $t_{н.г}^{ex}$ – температура нитрозного газа на входе в котел-утилизатор, °С.

Теплоемкости компонентов нитрозного газа на входе в котел-утилизатор при температуре 879°С (согласно уравнениям 3.6 – 3.10), Дж/(моль·К).

NO	O_2	N_2	H_2O
33,727	35,081	32,799	42,363

$$Q_{н.г}^{ex} = (33,727 \cdot 245,41 + 35,081 \cdot 139,52 + 32,799 \cdot 1735,23 + 42,363 \cdot 445,16) 879;$$

$$Q_{н.г}^{ex} = 78181394,55 \text{ кДж/ч} = 78181,39 \text{ МДж/ч}.$$

2) Тепло, выделяющееся в котле-утилизаторе при окислении NO до NO_2 кислородом по реакции (3.11).

$$Q_{x.p} = (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^k + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^k) - (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^n) 1000,$$

где $\Delta_f H^0(298)_{NO}$ и $\Delta_f H^0(298)_{NO_2}$ – изменение стандартной энтальпии при образовании NO и NO_2 , кДж/моль; n^n , n^k – начальные и конечные количества вещества, кмоль/ч.

Изменение стандартной энтальпии при образовании вещества [6].

Вещество	NO	NO_2
$\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль	91,26	34,19

$$Q_{x.p} = -[91,26 \cdot 142,34 + 34,19 \cdot 103,07 - 91,26 \cdot 245,41] 1000;$$

$$Q_{x.p} = 5882204,90 \text{ кДж/ч} = 5882,20 \text{ МДж/ч},$$

где 142,34 и 103,07 – количества NO и NO_2 в нитрозном газе, выходящем из котла-утилизатора, кмоль/ч; 245,41 – количество NO в нитрозном газе, поступающем в котел-утилизатор, кмоль/ч.

3) Тепло, вносимое питательной водой в межтрубное пространство котла-утилизатора.

$$Q_{H_2O}^{ex} = i'(t_{H_2O}^{ex}) m_{H_2O},$$

где $i'(t_{H_2O}^{ex})$ – энтальпия питательной воды, кДж/кг (приложение, табл. 2); $m_{в.п}$ – масса питательной воды, кг/ч.

$$Q_{H_2O}^{6x} = 546,30 X,$$

где X – масса питательной воды, переходящей в пар, кг/ч.

Общий приход тепла в аппарат составит:

$$Q_{прих} = Q_{н.г}^{6x} + Q_{х.р} + Q_{H_2O}^{6x} = 78181394,55 + 5882204,90 + 546,30 X, \text{ МДж/ч.}$$

Расход тепла

4) Тепло, уносимое окислительными газами из котла-утилизатора.

$$Q_{н.г}^{6bx} = (c_{NO} \cdot n_{NO} + c_{NO_2} \cdot n_{NO_2} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{н.г}^{6bx},$$

где c_{NO} , c_{NO_2} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NO} , n_{NO_2} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O на выходе из котла-утилизатора соответственно; $t_{н.г}^{6bx}$ – температура окислительного газа на выходе из котла-утилизатора, °С.

Теплоемкости компонентов окислительного газа на выходе из котла-утилизатора при температуре 250°С (согласно уравнениям 3.6 – 3.10), Дж/(моль·К).

NO	NO_2	O_2	N_2	H_2O
31,132	45,004	31,855	30,113	35,722

$$Q_{н.г}^{6bx} = (31,132 \cdot 142,34 + 45,004 \cdot 103,07 + 31,855 \cdot 87,99 + 30,113 \cdot 1735,23 + 35,722 \cdot 445,16) 250.$$

$$Q_{н.г}^{6bx} = 20006949,78 \text{ кДж/ч} = 20006,95 \text{ МДж/ч.}$$

5) Тепло, уносимое перегретым паром пароперегревателя.

$$Q_{в.п}^{6bx} = i''(t_{в.п}^{6bx}) m_{в.п},$$

где $i''(t_{в.п}^{6bx})$ – энтальпия водяного пара, кДж/кг; $m_{в.п}$ – масса водяного пара, кг/ч.

Энтальпия перегретого пара при температуре 250 °С и давлении 1,5 МПа составляет 2921 кДж/кг (приложение, табл. 3).

$$Q_{в.п}^{6bx} = 2921 X,$$

где X – масса образующегося перегретого пара, кг/ч.

Примем, что тепловые потери в котле-утилизаторе равны 3 %, тогда общий расход тепла составит:

$$Q_{расх} = (Q_{н.г}^{6bx} + Q_{в.п}^{6bx}) 100,00 / 97,00 = (20006949,78 + (2921 X)) 100,00 / 97,00$$

В общем виде уравнение теплового баланса котла-утилизатора может быть записано в виде:

$$Q_{прих} = Q_{расх};$$

$$Q_{н.г}^{6x} + Q_{х.р} + Q_{H_2O}^{6x} = Q_{н.г}^{6bx} + Q_{в.п}^{6bx} + Q_{м/п};$$

$$78181394,55 + 5882204,90 + 546,30 X = (20006949,78 + 2921 X) 100,00 / 97,00$$

Решая это уравнение относительно X , определяем, что в котле-утилизаторе и пароперегревателе образуется 25735 кг/ч перегретого пара.

Тогда, питательной водой в межтрубное пространство котла-утилизатора вносится тепла:

$$Q_{H_2O}^{ex} = 546,30 \cdot 25735 = 14059030,50 \text{ кДж/ч} = 14059,03 \text{ МДж/ч.}$$

Перегретым паром из межтрубного пространства котла-утилизатора уносится тепла:

$$Q_{в.п}^{6lx} = 2921 \cdot 25735 = 75171935,00 \text{ кДж/ч} = 75171,94 \text{ МДж/ч.}$$

Теплопотери составляют:

$$Q_{m/n} = (20006,95 + 75171,94) \cdot 3,00 / 97,00 = 2943,68 \text{ МДж/ч.}$$

Результаты теплового расчета заносим в таблицу 3.12.

Таблица 3.12

Тепловой баланс котла-утилизатора (в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД			РАСХОД		
<i>Статьи прихода</i>	<i>МДж/ч</i>	<i>%</i>	<i>Статьи расхода</i>	<i>МДж/ч</i>	<i>%</i>
1) Тепло, вносимое нитрозными газами	78181,39	79,68	1) Тепло, уносимое нитрозными газами	20006,95	20,39
2) Тепло химической реакции	5882,20	5,99	2) Тепло, отводимое перегретым паром	75171,94	76,61
3) Тепло, вносимое питательной водой	14059,03	14,33	3) Теплопотери	2943,68	3,00
ВСЕГО:	98122,62	100,00	ВСЕГО:	98122,57	100,00

Таблица 3.13

Тепловой баланс котла-утилизатора
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД			РАСХОД		
<i>Статьи прихода</i>	<i>МДж/т</i>	<i>%</i>	<i>Статьи расхода</i>	<i>МДж/т</i>	<i>%</i>
1) Тепло, вносимое нитрозными газами	5159,97	79,68	1) Тепло, уносимое нитрозными газами	1320,46	20,39
2) Тепло химической реакции	388,23	5,99	2) Тепло, отводимое перегретым паром	4961,35	76,61
3) Тепло, вносимое питательной водой	927,90	14,33	3) Теплопотери	194,28	3,00
ВСЕГО:	6476,10	100,00	ВСЕГО:	6476,09	100,00

Некоторое нисхождение теплового баланса объясняется округлением величины количества перегретого пара, образующегося в котле-утилизаторе, определяемой из уравнения теплового баланса.

3.3. Материальный и тепловой расчеты окислителя

Нитрозные газы с температурой 250 °С из котла-утилизатора поступают в совмещенный аппарат– окислитель с подогревателем воздуха (рис. 2.1, 2.5), где подогреватель воздуха размещен конструктивно в верхней части аппарата. В объеме окислителя за счет протекания экзотермической реакции окисления NO происходит повышение температуры. При этом нитрозные газы нагреваются до температуры не выше 340°С.

Исходные данные для расчета.

Свободный объем окислителя 63,00 м³.

Давление в окислителе 0,716 МПа.

Температура нитрозного газа на входе в окислитель 250 °С.

Константа равновесия реакции окисления оксида азота (II) при средней температуре нитрозного газа в окислителе равной 279 °С (температура нитрозного газа на выходе из окислительного объема рассчитывается при решении теплового баланса окислителя) согласно уравнению (3.13), составляет (для давления, выраженного в МПа [2-4]):

$$K_p = 10^{\left(-\frac{5749}{279+273} + 1,75 \lg(279+273) - 0,0005(279+273) + 1,8306\right)} = 0,0000867.$$

Определим равновесную степень окисления NO при $t=279$ °С и $P_{общ}=0,716$ МПа для следующего состава газа (табл. 3.10): 5,66 об. % NO; 4,10 об. % NO₂; 3,50 об. % O₂; 69,03 об. % N₂; 17,71 об. % H₂O. Тогда:

$$2a = 0,0566 \text{ мол. доли}; \quad a = 0,0283 \text{ мол. доли}; \quad b = 0,0350 \text{ мол. доли}.$$

Подставляя в уравнение (3.14) значения a , b , $P_{общ}$, K_p и решая его относительно x_p , получаем значение равновесной степени окисления NO.

$$0,0000867 = \frac{(1-x_p)^2 (0,0350 - 0,0283 \cdot x_p)}{x_p^2 (1 - 0,0283 \cdot x_p)} 0,716.$$

Из этого уравнения определяем $x_p = 0,89$ д.е.

Равновесная степень окисления NO в газе такого состава при различных температурах и давлениях показана на рис. 3.3. Из графика следует, что понижение температуры и повышение давления газа смещают равновесие в сторону продуктов реакции.

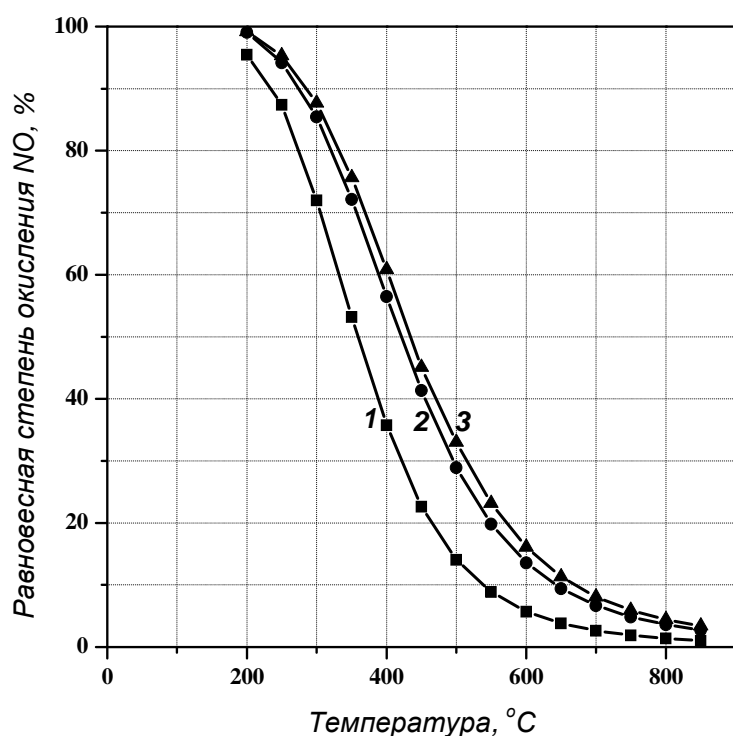


Рис. 3.3. Зависимость равновесной степени окисления NO от температуры и давления

Начальный состав газовой смеси, об. %:

5,66 NO;
4,10 NO₂;
3,50 O₂;
69,03 N₂;
17,71 H₂O.

Давление, МПа:

1– 0,1;
2– 0,716;
3– 1,1.

Секундный расход газа в рабочих условиях:

$$V_{сек} = \frac{56308,90 (279 + 273) 0,1013}{3600 \cdot 273 \cdot 0,716} = 4,5 \text{ м}^3/\text{с},$$

где 56308,90– расход нитрозного газа на входе в окислитель, $\text{нм}^3/\text{ч}$; 279– средняя температура нитрозного газа в окислителе, $^{\circ}\text{C}$; 0,716– рабочее давление нитрозного газа в окислителе, МПа .

Время пребывания газа в окислительном объеме:

$$\tau = \frac{V_{св}}{V_{сек}} = \frac{63,00}{4,5} = 14,0 \text{ с},$$

где $V_{св}$ (63,00)– свободный объем окислителя, м^3 .

Расчет степени окисления NO в NO_2 в окислителе при следующих условиях: начальная концентрация 5,66 об. % NO ; 4,10 об. % NO_2 ; 3,50 об. % O_2 ; 69,03 об. % N_2 ; 17,71 об. % H_2O (табл. 3.10, 3.14), общее давление газа 0,716 МПа , средняя температура нитрозного газа 279 $^{\circ}\text{C}$, время пребывания газа в окислительном объеме $\tau = 14,0 \text{ с}$.

Константа скорости реакции окисления NO в NO_2 k при средней температуре газа в окислителе равной 279 $^{\circ}\text{C}$ составляет 552,21 $\text{МПа}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (табл. 3.9, рис. 3.1). Подставляя значения k ($\text{МПа}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), $a = 0,0283$ мол. доли, P (МПа), τ (с), $b = 0,0350$ мол. доли, $\gamma = b/a = 0,0350 / 0,0283 = 1,24$ д.е. в уравнение (3.20), получаем:

$$552,21 \cdot 0,0283^2 \cdot 0,716^2 \cdot 14,0 = \frac{\alpha}{(1,24 - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(1,24 - 1)^2} \ln \frac{1,24(1 - \alpha)}{(1,24 - \alpha)}.$$

Из этого уравнения определяем $\alpha = 0,69$ д.е.

Степень приближения к равновесию реакции (3.11) составляет:

$$\frac{69}{89} 100,00 = 77,5 \text{ \%}.$$

Определение степени окисления NO в NO_2 кислородом с использованием номограммы Каржавина (рис. 3.2).

$$k \cdot a^2 \cdot P_{общ}^2 \cdot \tau = 552,21 \cdot 0,0283^2 \cdot 0,716^2 \cdot 14,0 = 3,17;$$

$$\gamma = b/a = 0,0350 / 0,0283 = 1,24.$$

По рис. 3.2 определяем, что $\alpha \approx 0,69$ д.е.

По реакции (3.11) окисляется NO :

$$4270,12 \cdot 0,69 = 2946,38 \text{ кг/ч}.$$

Остается NO :

$$4270,12 - 2946,38 = 1323,74 \text{ кг/ч};$$

$$1323,74 / 30 = 44,12 \text{ кмоль/ч};$$

$$44,12 \cdot 22,4 = 988,29 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 30– молярная масса NO , г/моль.

В результате окисления NO по реакции (3.11) образуется NO_2 :

$$2946,38 \cdot 2 \cdot 46 / 2 / 30 = 4517,78 \text{ кг/ч}.$$

На выходе из окислительного объема нитрозный газ содержит NO_2 :

$$4741,30 + 4517,78 = 9259,08 \text{ кг/ч};$$

$$9259,08 / 46 = 201,28 \text{ кмоль/ч};$$

$$201,28 \cdot 22,4 = 4508,67 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 46– молярная масса NO_2 , г/моль.

По реакции (3.11) расходуется кислорода:

$$2946,38 \cdot 32 / 2 / 30 = 1571,40 \text{ кг/ч}.$$

Остается кислорода:

$$2815,60 - 1571,40 = 1244,20 \text{ кг/ч};$$

$$1244,20 / 32 = 38,88 \text{ кмоль/ч};$$

$$38,88 \cdot 22,4 = 870,91 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 32– молярная масса O_2 , г/моль.

Тогда расход газа на выходе из окислителя составит:

$$988,29 + 4508,67 + 870,91 + 38869,15 + 9971,58 = 55208,60 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$1323,74 + 9259,08 + 1244,20 + 48586,45 + 8012,95 = 68426,42 \text{ кг/ч};$$

$$44,12 + 201,28 + 38,88 + 1735,23 + 445,16 = 2464,67 \text{ кмоль/ч}.$$

Состав нитрозного газа на выходе из окислителя.

Компонент	об. %	мас. %
NO	$\frac{988,29}{55208,60} 100,00 = 1,79$	$\frac{1323,74}{68426,42} 100,00 = 1,93$
NO_2	$\frac{4508,67}{55208,60} 100,00 = 8,17$	$\frac{9259,08}{68426,42} 100,00 = 13,53$
O_2	$\frac{870,91}{55208,60} 100,00 = 1,58$	$\frac{1244,20}{68426,42} 100,00 = 1,82$
N_2	$\frac{38869,15}{55208,60} 100,00 = 70,40$	$\frac{48586,45}{68426,42} 100,00 = 71,01$
H_2O	$\frac{9971,58}{55208,60} 100,00 = 18,06$	$\frac{8012,95}{68426,42} 100,00 = 11,71$
ВСЕГО:	100,00	100,00

Результаты расчетов заносим в табл. 3.14.

Таблица 3.14

Материальный баланс процесса окисления NO кислородом в окислителе
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД						РАСХОД					
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NO	3188,42	5,66	4270,12	6,24	142,34	NO	988,29	1,79	1323,74	1,93	44,12
NO_2	2308,77	4,10	4741,30	6,93	103,07	NO_2	4508,67	8,17	9259,08	13,53	201,28
O_2	1970,98	3,50	2815,60	4,11	87,99	O_2	870,91	1,58	1244,20	1,82	38,88
N_2	38869,15	69,03	48586,45	71,01	1735,23	N_2	38869,15	70,40	48586,45	71,01	1735,23
H_2O	9971,58	17,71	8012,95	11,71	445,16	H_2O	9971,58	18,06	8012,95	11,71	445,16
ВСЕГО:	56308,90	100,00	68426,42	100,00	2513,79	ВСЕГО:	55208,60	100,00	68426,42	100,00	2464,67

Таблица 3.15

Материальный баланс процесса окисления NO кислородом в окислителе
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД						РАСХОД					
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
NO	210,44	5,66	281,83	6,24	9,39	NO	65,23	1,79	87,37	1,93	2,91
NO_2	152,38	4,10	312,93	6,93	6,80	NO_2	297,57	8,17	611,10	13,53	13,28
O_2	130,08	3,50	185,82	4,11	5,81	O_2	57,48	1,58	82,11	1,82	2,57
N_2	2565,36	69,03	3206,71	71,01	114,53	N_2	2565,36	70,40	3206,71	71,01	114,53
H_2O	658,12	17,71	528,85	11,71	29,38	H_2O	658,12	18,06	528,85	11,71	29,38
ВСЕГО:	3716,38	100,00	4516,14	100,00	165,91	ВСЕГО:	3643,76	100,00	4516,14	100,00	162,67

Тепловой расчет окислителя

Целью теплового расчета окислителя является определение количества тепла, выделяющегося в результате протекания экзотермической реакции окисления NO , и температуры нитрозного газа на выходе из окислителя.

Приход тепла

В окислитель тепло вносится нитрозными газами, а также выделяется в результате протекания экзотермической реакции (3.11).

1) Тепло, вносимое нитрозными газами в окислитель.

$$Q_{н.г}^{ex} = (c_{NO} \cdot n_{NO} + c_{NO_2} \cdot n_{NO_2} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{н.г}^{ex},$$

где c_{NO} , c_{NO_2} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NO} , n_{NO_2} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O на входе в окислитель соответственно (табл. 3.14); $t_{н.г}^{ex}$ – температура нитрозного газа на входе в окислитель, °С.

Теплоемкости компонентов нитрозного газа на входе в окислитель при температуре 250°С (согласно уравнениям (3.6) - (3.10), Дж/(моль·К).

NO	NO_2	O_2	N_2	H_2O
31,132	45,004	31,855	30,113	35,722

$$Q_{н.г}^{ex} = (31,123 \cdot 142,34 + 45,004 \cdot 103,07 + 31,855 \cdot 87,99 + 30,113 \cdot 1735,23 + 35,722 \cdot 445,16) \cdot 250.$$

$$Q_{н.г}^{ex} = 20006949,78 \text{ кДж/ч} = 20006,95 \text{ МДж/ч}.$$

2) Тепло, выделяющееся в окислителе, при окислении NO до NO_2 кислородом по реакции (3.11).

$$Q_{x.p} = (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^k + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^k) - (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^h + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^h) \cdot 1000,$$

где $\Delta_f H^0(298)_{NO}$ и $\Delta_f H^0(298)_{NO_2}$ – изменение стандартной энтальпии при образовании NO и NO_2 , кДж/моль; n^h , n^k – начальные и конечные количества вещества, кмоль/ч.

Изменение стандартной энтальпии при образовании вещества [6].

Вещество	NO	NO_2
$\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль	91,26	34,19

$$Q_{x.p} = -[91,26 \cdot 44,12 + 34,19 \cdot 201,28 - 91,26 \cdot 142,34 - 34,19 \cdot 103,07] \cdot 1000;$$

$$Q_{x.p} = 5605757,30 \text{ кДж/ч} = 5605,76 \text{ МДж/ч},$$

где 44,12 и 201,28 – количества NO и NO_2 в нитрозном газе, выходящем из окислителя, кмоль/ч; 142,34 и 103,07 – количества NO и NO_2 в нитрозном газе, поступающем в окислитель, кмоль/ч (табл. 3.14).

Общий приход тепла в окислитель:

$$Q_{прих} = Q_{н.г}^{ex} + Q_{x.p} = 20006,95 + 5605,76 = 25612,71 \text{ МДж/ч}.$$

Расход тепла

Из окислителя тепло уносится нитрозными газами, а также происходят частичные потери тепла в окружающую среду через стенку аппарата. Примем,

что теплотери равны 3 %, тогда

$$Q_{m/n} = Q_{прих} \cdot 3,00 / 100,00 = 25612,71 \cdot 0,03 = 768,38 \text{ МДж/ч.}$$

Тепло, уносимое окислительными газами из окислителя.

$$Q_{н.г}^{обл} = Q_{прих} - Q_{m/n} = 25612,71 - 768,38 = 24844,33 \text{ МДж/ч.}$$

Кроме того, количество тепла, уносимого окислительными газами, может быть рассчитано по формуле:

$$Q_{н.г}^{обл} = \sum \left((c_p)_i (t_{н.г}^{обл}) \cdot n_{и.г}^{обл} \right) t_{н.г}^{обл},$$

где $(c_p)_i (t_{н.г}^{обл})$ – теплоемкость i -го компонента окислительного газа при температуре

$t_{н.г}^{обл}$, Дж/(моль·К); $n_{и.г}^{обл}$ – количество i -го компонента окислительного газа, кмоль/ч;

$t_{н.г}^{обл}$ – температура окислительного газа на выходе из окислителя, °С;

Зная количества компонентов окислительного газа (табл. 3.14), а также средние теплоемкости компонентов (Дж/(моль·К)) в интервале температур $0 \div t$ °С (уравнения (3.6) – (3.10)), количество тепла, уносимое окислительными газами, может быть записано в следующем виде:

$$\begin{aligned} 24844,33 \cdot 1000 = & ((29,33 + 0,003855 (t_{н.г}^{обл} + 273) - 58660 / (t_{н.г}^{обл} + 273)^2) 44,12 + \\ & + (43,00 + 0,0085476 (t_{н.г}^{обл} + 273) - 674590 / (t_{н.г}^{обл} + 273)^2) 201,28 + \\ & + (31,46 + 0,00339 (t_{н.г}^{обл} + 273) - 377000 / (t_{н.г}^{обл} + 273)^2) 38,88 + \\ & + (27,88 + 0,00427 (t_{н.г}^{обл} + 273)) 1735,23 + \\ & + (30,00 + 0,01071 (t_{н.г}^{обл} + 273) + 33000 / (t_{н.г}^{обл} + 273)^2) 445,16) t_{н.г}^{обл}. \end{aligned}$$

Решая это уравнение относительно $t_{н.г}^{обл}$, можно определить температуру окислительных газов на выходе из окислителя, которая составляет 308 °С.

Тогда теплоемкости компонентов окислительного газа на выходе из окислителя согласно уравнениям (3.6) – (3.9) составят, Дж/(моль·К):

NO	O ₂	N ₂	H ₂ O
31,396	45,968	32,313	30,361

Средняя температура окислительного газа в окислителе:

$$t_{cp.} = \frac{250 + 308}{2} = 279 \text{ °С.}$$

Результаты расчетов заносим в табл. 3.16.

Таблица 3.16

Тепловой баланс окислителя (в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД			РАСХОД		
Статьи прихода	МДж/ч	%	Статьи расхода	МДж/ч	%
1) Тепло, вносимое окислительными газами	20006,95	78,11	1) Тепло, уносимое окислительными газами	24844,33	97,00
2) Тепло химической реакции	5605,76	21,89	2) Теплотери	768,38	3,00
ВСЕГО:	25612,71	100,00	ВСЕГО:	25612,71	100,00

Таблица 3.17

Тепловой баланс окислителя (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД			РАСХОД		
Статьи прихода	МДж/т	%	Статьи расхода	МДж/т	%
1) Тепло, вносимое нитрозными газами	1320,46	78,11	1) Тепло, уносимое нитрозными газами	1639,73	97,00
2) Тепло химической реакции	369,98	21,89	2) Теплопотери	50,71	3,00
ВСЕГО:	1690,44	100,00	ВСЕГО:	1690,44	100,00

3.4. Материальный и тепловой расчеты подогревателя воздуха

Из окислительного объема нитрозные газы разделяются на 2 потока. Один, поднимаясь вверх, проходит через трубное пространство теплообменной части подогревателя воздуха (рис. 2.1, 2.5), где за счет нагрева воздуха охлаждается до температуры 185-195 °С. Второй поток байпасирует мимо подогревателя воздуха. С помощью заслонки, установленной на байпасной линии нитрозных газов, можно регулировать температуру воздуха на выходе из подогревателя, которая должна составлять 180-240 °С. Схема потоков представлена на рис. 3.4.

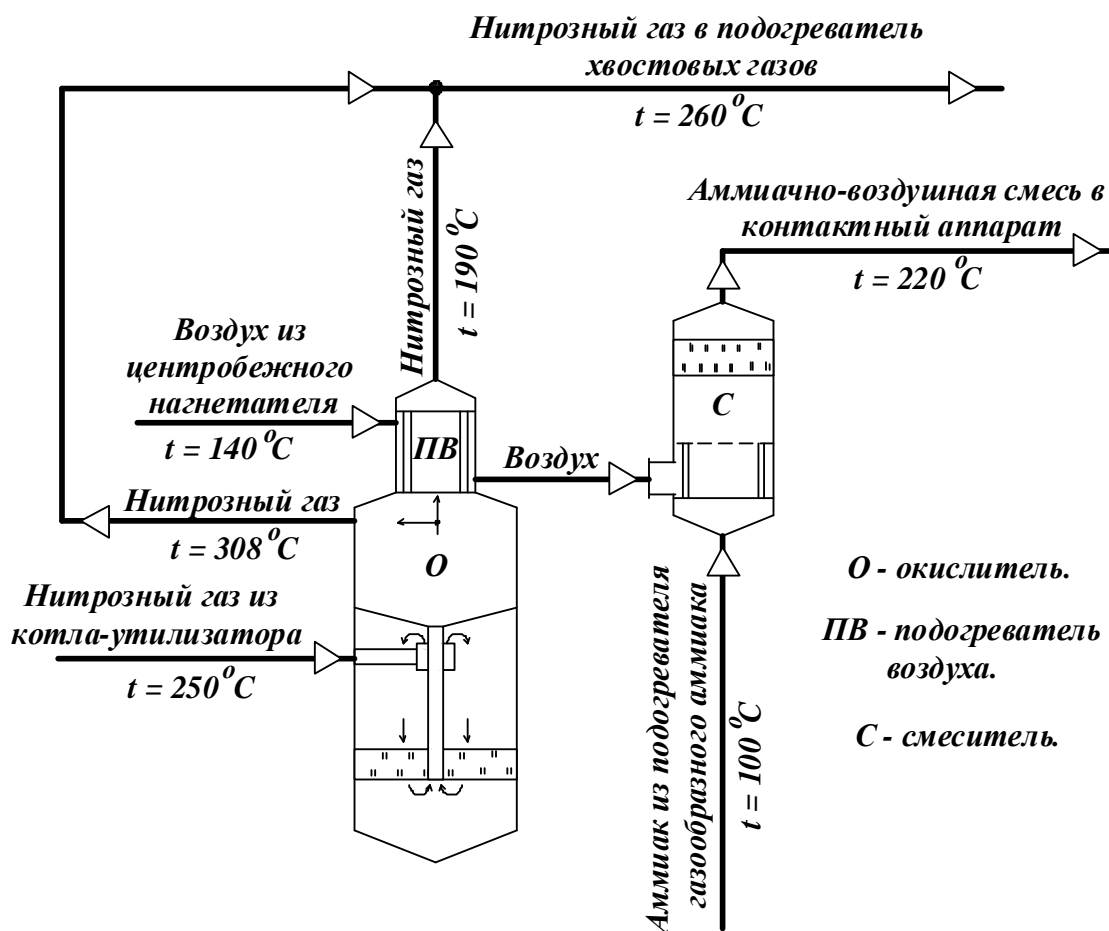


Рис. 3.4. Схема газовых потоков в совмещенном аппарате– окислителе с подогревателем воздуха

Расчет температуры воздуха на выходе из подогревателя воздуха

Исходные данные для расчета.

Расход аммиака на входе в смеситель (табл. 3.3) 262,47 кмоль/ч.

Расход воздуха на входе в смеситель (табл. 3.3) 2237,24 кмоль/ч; в том числе: 459,08 кмоль/ч O_2 ; 1726,70 кмоль/ч N_2 ; 51,46 кмоль/ч H_2O .

Температура аммиака на входе в смеситель 100 °С.

Температура аммиачно-воздушной смеси на выходе из смесителя 220 °С.

1) Тепло, вносимое в смеситель аммиаком.

$$Q_{NH_3}^{ex} = c_{NH_3} \cdot n_{NH_3} \cdot t_{NH_3}^{ex},$$

где c_{NH_3} – теплоемкость аммиака на входе в смеситель, Дж/(моль·К); n_{NH_3} – расход аммиака на входе в смеситель, кмоль/ч; $t_{NH_3}^{ex}$ – температура аммиака на входе в смеситель, °С.

$$Q_{NH_3}^{ex} = (29,8 + 0,02548 (100+273) - 167000 / (100+273)^2) 262,47 \cdot 100;$$

$$Q_{NH_3}^{ex} = 1000108,21 \text{ кДж/ч} = 1000,11 \text{ МДж/ч}.$$

2) Тепло, уносимое из смесителя аммиачно-воздушной смесью.

$$Q_{ABC}^{6blx} = (c_{NH_3} \cdot n_{NH_3} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{ABC}^{6blx},$$

где c_{NH_3} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NH_3} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NH_3 , O_2 , N_2 и H_2O на выходе из смесителя соответственно; t_{ABC}^{6blx} – температура аммиачно-воздушной смеси на выходе из смесителя, °С.

Теплоемкости компонентов аммиачно-воздушной смеси на выходе из смесителя при температуре 220 °С (согласно уравнениям (3.5) – (3.8)), Дж/(моль·К).

NH_3	O_2	N_2	H_2O
41,675	31,580	29,985	35,416

$$Q_{ABC}^{6blx} = (41,675 \cdot 262,47 + 31,580 \cdot 459,08 + 29,985 \cdot 1726,70 + 35,416 \cdot 51,46) 220;$$

$$Q_{ABC}^{6blx} = 17387433,91 \text{ кДж/ч} = 17387,43 \text{ МДж/ч},$$

где 262,47; 459,08; 1726,70; 51,46 – количества аммиака, кислорода, азота и водяных паров соответственно в аммиачно-воздушной смеси на выходе из смесителя, кмоль/ч; 220 – температура аммиачно-воздушной смеси на выходе из смесителя, °С.

3) Количество тепла, вносимого в смеситель воздухом (без учета теплотерь), можно рассчитать как разницу между теплом, уносимым из смесителя аммиачно-воздушной смесью, и теплом, вносимым в смеситель аммиаком.

$$Q_{возд}^{ex} = Q_{ABC}^{6blx} - Q_{NH_3}^{ex} = 17387433,91 - 1000108,21 = 16387325,70 \text{ кДж/ч}.$$

$$Q_{возд}^{ex} = 16387,32 \text{ МДж/ч}.$$

Кроме того, количество тепла, вносимого воздухом, может быть рассчитано по формуле:

$$Q_{возд}^{ex} = (c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{возд}^{ex},$$

где c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) O_2 , N_2 и H_2O на входе в смеситель соответственно; $t_{возд}^{ex}$ – температура воздуха на входе в смеситель, °С.

Зная количества компонентов воздуха на входе в смеситель (табл. 3.3), а также их средние теплоемкости (Дж/(моль·К)) в интервале температур $0 \div t$ °С (уравнения (3.6) – (3.8)), количество тепла, вносимого воздухом, может быть записано в следующем виде:

$$16387,32 \cdot 1000 = ((31,46 + 0,00339 (t_{возд}^{ex} + 273)) - 377000 / (t_{возд}^{ex} + 273)^2) 459,08 + (27,88 + 0,00427 (t_{возд}^{ex} + 273)) 1726,70 + (30,00 + 0,01071 (t_{возд}^{ex} + 273) + 33000 / (t_{возд}^{ex} + 273)^2) 51,46 t_{возд}^{ex}.$$

Решая это уравнение относительно $t_{возд}^{ex}$, можно определить температуру воздуха на входе в смеситель (на выходе из подогревателя воздуха) (рис. 3.4), которая составляет 240 °С.

Тогда теплоемкости компонентов воздуха на входе в смеситель согласно уравнениям (3.6.) – (3.8) составят, Дж/(моль·К):

O_2	N_2	H_2O
31,767	30,071	35,620

Результаты расчетов заносим в табл. 3.18.

Таблица 3.18

Тепловой баланс смесителя (в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД			РАСХОД		
Статьи прихода	МДж/ч	%	Статьи расхода	МДж/ч	%
1) Тепло, вносимое аммиаком	1000,11	5,75	1) Тепло, уносимое аммиачно-воздушной смесью	17387,43	100,00
2) Тепло, вносимое воздухом	16387,32	94,25			
ВСЕГО:	17387,43	100,00	ВСЕГО:	17387,43	100,00

Таблица 3.19

Тепловой баланс смесителя (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД			РАСХОД		
Статьи прихода	МДж/т	%	Статьи расхода	МДж/т	%
1) Тепло, вносимое аммиаком	66,01	5,75	1) Тепло, уносимое аммиачно-воздушной смесью	1147,57	100,00
2) Тепло, вносимое воздухом	1081,56	94,25			
ВСЕГО:	1147,57	100,00	ВСЕГО:	1147,57	100,00

Расчет подогревателя воздуха

Целью теплового расчета подогревателя воздуха является определение расхода нитрозного газа, подаваемого в трубное пространство, для регулирования

ния температуры воздуха на выходе из межтрубного пространства (рис. 3.4).

Исходные данные для расчета.

Температура воздуха на входе в межтрубное пространство подогревателя воздуха 140 °С.

Температура воздуха на выходе из межтрубного пространства подогревателя воздуха 240 °С.

Расход воздуха на входе в смеситель (табл. 3.3) 2237,24 кмоль/ч; в том числе: 459,08 кмоль/ч O₂; 1726,70 кмоль/ч N₂; 51,46 кмоль/ч H₂O.

Температура нитрозного газа на входе в трубное пространство подогревателя воздуха 308 °С.

Температура нитрозного газа на выходе из трубного пространства подогревателя воздуха 190 °С.

Приход тепла

В подогреватель воздуха тепло вносится нитрозными газами, воздухом, а также выделяется в результате протекания экзотермической реакции (3.11).

Примем за X долю нитрозного газа, поступающего в трубное пространство подогревателя, от общего расхода нитрозного газа, выходящего из окислительного объема, для регулирования температуры воздуха на выходе из межтрубного пространства, равной 240 °С (рис. 3.4). Тогда

- расход нитрозного газа, поступающего в трубное пространство подогревателя воздуха, составит:

$$n_{n.г}^{ex. n.г} = 2464,67 X, \text{ кмоль/ч,}$$

- а расход нитрозного газа, байпасирующего мимо подогревателя воздуха:

$$n_{n.г}^{байп} = 2464,67 (1 - X), \text{ кмоль/ч.}$$

1) Тепло, вносимое в подогреватель воздуха нитрозными газами.

$$Q_{n.г}^{ex} = (c_{NO} \cdot n_{NO} + c_{NO_2} \cdot n_{NO_2} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{n.г}^{ex} \cdot X,$$

где c_{NO} , c_{NO_2} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NO} , n_{NO_2} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O на входе в подогреватель воздуха соответственно; $t_{n.г}^{ex}$ – температура нитрозного газа на входе в подогреватель воздуха (соответствует температуре нитрозного газа на выходе из окислительного объема), °С.

Теплоемкости компонентов нитрозного газа на входе в подогреватель воздуха при температуре 308 °С (согласно уравнениям (3.6) - (3.10)), Дж/(моль·К).

NO	NO_2	O_2	N_2	H_2O
31,396	45,968	32,313	30,361	36,320

$$Q_{n.г}^{ex} = (31,396 \cdot 44,12 + 45,968 \cdot 201,28 + 32,313 \cdot 38,88 + 30,361 \cdot 1735,23 + 36,320 \cdot 445,16) 308 \cdot X,$$

где 44,12; 201,28; 38,88; 1735,23; 445,16 – количества NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O соответственно в нитрозном газе на входе в подогреватель воздуха (на выходе из окислительного объема окислителя (табл. 3.14)), кмоль/ч;

$$Q_{н.г}^{6x} = 24869610,68 X, \text{ кДж/ч.}$$

2) Тепло, вносимое воздухом в подогреватель.

$$Q_{603д}^{6x} = (c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{603д}^{6x},$$

где c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) O_2 , N_2 и H_2O на входе в подогреватель соответственно; $t_{603д}^{6x}$ – температура воздуха на входе в подогреватель, °С.

Теплоемкости компонентов воздуха на входе в подогреватель при температуре 140°С (согласно уравнениям (3.6) – (3.8)), Дж/(моль·К).

O_2	N_2	H_2O
30,650	29,644	34,617

$$Q_{603д}^{6x} = (30,650 \cdot 459,08 + 29,644 \cdot 1726,70 + 34,617 \cdot 51,46) 140,$$

где 459,08, 1726,70 и 51,46 – расход O_2 , N_2 и H_2O соответственно в воздухе на входе в подогреватель (табл. 3.3), кмоль/ч.

$$Q_{603д}^{6x} = 9385388,27 \text{ кДж/ч.}$$

Общий приход тепла в подогреватель воздуха:

$$Q_{прих} = Q_{н.г}^{6x} + Q_{603д}^{6x} = 24869610,68 X + 9385388,27 \text{ кДж/ч.}$$

Расход тепла

1) Тепло, уносимое из подогревателя нитрозными газами.

$$Q_{н.г}^{6blx} = (c_{NO} \cdot n_{NO} + c_{NO_2} \cdot n_{NO_2} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{н.г}^{6blx} \cdot X,$$

где c_{NO} , c_{NO_2} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NO} , n_{NO_2} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O на выходе из подогревателя воздуха соответственно; $t_{н.г}^{6blx}$ – температура нитрозного газа на выходе из подогревателя воздуха, °С.

Теплоемкости компонентов нитрозного газа на выходе из подогревателя воздуха при температуре 190°С (согласно уравнениям (3.6) - (3.10)), Дж/(моль·К).

NO	NO_2	O_2	N_2	H_2O
30,841	43,811	31,271	29,857	35,113

$$Q_{н.г}^{6blx} = (30,841 \cdot 44,12 + 43,811 \cdot 201,28 + 31,271 \cdot 38,88 + 29,857 \cdot 1735,23 + 35,113 \cdot 445,16) 190 \cdot X,$$

где 44,12; 201,28; 38,88; 1735,23; 445,16 – количества NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O соответственно в нитрозном газе в подогревателе воздуха, кмоль/ч;

$$Q_{н.г}^{6x} = 14190251,29 X, \text{ кДж/ч.}$$

2) Тепло, уносимое воздухом из подогревателя, соответствует теплу, вносимому воздухом в смеситель (рис. 2.1, 3.4), рассчитанному ранее, и составляет 16387325,70 кДж/ч. Кроме того, оно может быть определено, как

$$Q_{603д}^{6blx} = (c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{603д}^{6blx},$$

где c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества

(кмоль/ч) O_2 , N_2 и H_2O на выходе из подогревателя соответственно; $t_{6030}^{6blx} = 240^\circ\text{C}$ – температура воздуха на выходе из подогревателя (на входе в смеситель), $^\circ\text{C}$.

$$Q_{6030}^{6blx} = 16387325,70 \text{ кДж/ч.}$$

Общий расход тепла из подогревателя воздуха:

$$Q_{расх} = Q_{н.г}^{6blx} + Q_{6030}^{6blx} = 14190251,29 X + 16387325,70 \text{ кДж/ч.}$$

Уравнение теплового баланса подогревателя воздуха:

$$Q_{н.г}^{6x} + Q_{6030}^{6x} = Q_{н.г}^{6blx} + Q_{6030}^{6blx}$$

$$24869610,68 X + 9385388,27 = 14190251,29 X + 16387325,70.$$

Тогда:

$$X = (16387325,70 - 9385388,27) / (24869610,68 - 14190251,29)$$

$$X = 0,7080.$$

Тогда

- тепло, вносимое в подогреватель воздуха нитрозными газами:

$$Q_{н.г}^{6x} = 24869610,68 \cdot 0,708 = 17607684,36 \text{ кДж/ч;}$$

- тепло, уносимое из подогревателя нитрозными газами (без учета тепла, выделяющегося в процессе окисления NO):

$$Q_{н.г}^{6blx} = 14190251,29 \cdot 0,708 = 10604812,19 \text{ кДж/ч;}$$

- расход нитрозного газа, поступающего в трубное пространство подогревателя воздуха:

$$n_{н.г}^{6x, н.г} = 2464,67 \cdot 0,708 = 1744,99 \text{ кмоль/ч или } 1744,99 / 2464,67 \cdot 100,00 = 70,80 \% \text{ от общего количества нитрозного газа, выходящего из окислительного объема,}$$

- расход нитрозного газа, байпасирующего мимо подогревателя воздуха:

$$n_{н.г}^{6айп} = 2464,67 (1 - 0,708) = 719,68 \text{ кмоль/ч или } 719,68 / 2464,67 \cdot 100,00 = 29,20 \% \text{ от общего количества нитрозного газа, выходящего из окислительного объема.}$$

В трубное пространство подогревателя воздуха поступает

$$55208,60 \cdot 0,708 = 39087,69 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 55208,60 – расход нитрозного газа, выходящего из окислительного объема (табл. 3.14).

Таблица 3.20

Расход и состав нитрозного газа, поступающего в трубное пространство подогревателя воздуха

Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
<i>Нитрозный газ, поступающий в трубное пространство подогревателя воздуха</i>					
<i>NO</i>	699,71	1,79	937,21	1,93	31,24
<i>NO₂</i>	3192,14	8,17	6555,43	13,53	142,51
<i>O₂</i>	616,60	1,58	880,89	1,82	27,53
<i>N₂</i>	27519,36	70,40	34399,21	71,01	1228,54
<i>H₂O</i>	7059,88	18,06	5673,17	11,71	315,17
ВСЕГО:	39087,69	100,00	48445,91	100,00	1744,99

Средняя температура нитрозного газа в трубном пространстве подогревателя воздуха составляет:

$$(308 + 190) / 2 = 249 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Константа равновесия реакции окисления оксида азота (II) при температуре 249 °С согласно уравнению (3.13), составляет (для давления, выраженного в МПа [2-4]):

$$K_p = 10^{\left(\frac{-5749}{249+273} + 1,75 \lg(249+273) - 0,0005(249+273) + 1,8306 \right)} = 0,0000205.$$

Определим равновесную степень окисления NO при $t=249 \text{ } ^\circ\text{C}$ и $P_{\text{общ}}=0,716 \text{ МПа}$ для следующего состава газа (табл. 3.14): 1,79 об. % NO ; 8,17 об. % NO_2 ; 1,58 об. % O_2 ; 70,40 об. % N_2 ; 18,06 об. % H_2O . Тогда

$$2a = 0,0179 \text{ мол. доли}; \quad a = 0,00895 \text{ мол. доли}; \quad b = 0,0158 \text{ мол. доли}.$$

Подставляя в уравнение (3.14) значения a , b , $P_{\text{общ}}$, K_p и решая его относительно x_p , получаем значение равновесной степени окисления NO :

$$0,0000205 = \frac{(1-x_p)^2 (0,0158 - 0,00895 x_p)}{x_p^2 (1 - 0,00895 x_p)} 0,716.$$

Из этого уравнения определяем $x_p = 0,94 \text{ д.е.}$

Секундный расход нитрозного газа в рабочих условиях:

$$V_{\text{сек}} = \frac{39087,69 (249 + 273) 0,1013}{3600 \cdot 273 \cdot 0,716} = 3 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Время пребывания нитрозного газа в трубном пространстве:

$$\tau = \frac{V_{\text{св}}}{V_{\text{сек}}},$$

где $V_{\text{св}}$ – свободный объем трубного пространства подогревателя воздуха, м^3 .

$$V_{\text{св}} = 3,14 \cdot d^2 / 4 \cdot l \cdot n,$$

где d^2 – внутренний диаметр труб, м; l – длина труб, м; n – количество труб (рис. 2.5).

$$V_{\text{св}} = 3,14 \cdot 0,020^2 / 4 \cdot 4,0 \cdot 1189 = 1,5 \text{ м}^3.$$

$$\tau = \frac{V_{\text{св}}}{V_{\text{сек}}} = \frac{1,5}{3} = 0,5 \text{ с}.$$

Константа скорости реакции окисления NO в NO_2 k при 249 °С составляет 643,90 $\text{МПа}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (табл. 3.9, рис. 3.1). Подставляя значения k ($\text{МПа}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), $a = 0,00895$ мол. доли, P (МПа), τ (с), $b = 0,0158$ мол. доли, $\gamma = b/a = 0,0158 / 0,00895 = 1,77 \text{ д.е.}$ в уравнение (3.20), получаем:

$$643,90 \cdot 0,00895^2 \cdot 0,716^2 \cdot 0,5 = \frac{\alpha}{(1,77 - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(1,77 - 1)^2} \ln \frac{1,77(1 - \alpha)}{(1,77 - \alpha)}.$$

Из этого уравнения определяем $\alpha = 0,02 \text{ д.е.}$ Низкое значение степени окисления NO объясняется незначительным временем пребывания нитрозного газа в окислительном (трубном) объеме подогревателя воздуха.

Степень приближения к равновесию реакции (3.11):

$$\frac{2}{94} 100,00 = 2 \text{ } \%. .$$

Определение степени окисления NO в NO_2 кислородом с использованием номограммы Каржавина (рис. 3.2).

$$k \cdot a^2 \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot \tau = 643,90 \cdot 0,00895^2 \cdot 0,716^2 \cdot 0,5 = 0,013.$$

$$\gamma = b/a = 0,0158 / 0,00895 = 1,77.$$

По рис. 3.2 определяем, что $\alpha \approx 0,02$ д.е.

По реакции (3.11) окисляется NO :

$$937,21 \cdot 0,02 = 18,74 \text{ кг/ч.}$$

Остается NO :

$$937,21 - 18,74 = 918,47 \text{ кг/ч;}$$

$$918,47 / 30 = 30,62 \text{ кмоль/ч;}$$

$$30,62 \cdot 22,4 = 685,89 \text{ нм}^3/\text{ч,}$$

где 30– молярная масса NO , г/моль.

В результате окисления NO по реакции (3.11) образуется NO_2 :

$$18,74 \cdot 2 \cdot 46 / 2 / 30 = 28,73 \text{ кг/ч.}$$

На выходе из окислительного объема нитрозный газ содержит NO_2 :

$$655,43 + 28,73 = 684,16 \text{ кг/ч;}$$

$$684,16 / 46 = 14,66 \text{ кмоль/ч;}$$

$$14,66 \cdot 22,4 = 328,38 \text{ нм}^3/\text{ч,}$$

где 46– молярная масса NO_2 , г/моль.

По реакции (3.11) расходуется кислорода:

$$18,74 \cdot 32 / 2 / 30 = 9,99 \text{ кг/ч.}$$

Остается кислорода:

$$880,89 - 9,99 = 870,90 \text{ кг/ч;}$$

$$870,90 / 32 = 27,22 \text{ кмоль/ч;}$$

$$27,22 \cdot 22,4 = 609,73 \text{ нм}^3/\text{ч,}$$

где 32– молярная масса O_2 , г/моль.

Результаты расчетов заносим в табл. 3.21.

Тепло, выделяющееся в подогревателе воздуха при окислении NO до NO_2 кислородом по реакции (3.11)

$$Q_{x.p} = (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^k + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^k) - (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^h + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^h) / 1000,$$

где $\Delta_f H^0(298)_{NO}$ и $\Delta_f H^0(298)_{NO_2}$ – изменение стандартной энтальпии при образовании NO и NO_2 , кДж/моль; n^h , n^k – начальные и конечные количества вещества, кмоль/ч.

Изменение стандартной энтальпии при образовании вещества [6].

Вещество	NO	NO_2
$\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль	91,26	34,19

$$Q_{x.p} = -[91,26 \cdot 30,62 + 34,19 \cdot 14,66 - 91,26 \cdot 31,24 - 34,19 \cdot 142,51] / 1000;$$

$$Q_{x.p} = 35383,40 \text{ кДж/ч} = 35,38 \text{ МДж/ч.}$$

30,62 и 14,66 – количества NO и NO_2 в нитрозном газе, выходящем из подогревателя воздуха, кмоль/ч; 31,24 и 142,51 – количества NO и NO_2 в нитрозном газе, поступающем в подогреватель воздуха, кмоль/ч (табл. 3.21).

Таблица 3.21

Материальный баланс процесса окисления NO кислородом в подогревателе воздуха
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NO	699,71	1,79	937,21	1,93	31,24	NO	685,89	1,76	918,47	1,90	30,62
NO ₂	3192,14	8,17	6555,43	13,53	142,51	NO ₂	3206,11	8,20	6584,16	13,59	143,13
O ₂	616,60	1,58	880,89	1,82	27,53	O ₂	609,73	1,56	870,90	1,80	27,22
N ₂	27519,36	70,40	34399,21	71,01	1228,54	N ₂	27519,36	70,42	34399,21	71,00	1228,54
H ₂ O	7059,88	18,06	5673,17	11,71	315,17	H ₂ O	7059,88	18,06	5673,17	11,71	315,17
ВСЕГО:	39087,69	100,00	48445,91	100,00	1744,99	ВСЕГО:	39080,97	100,00	48445,91	100,00	1744,68

153

Таблица 3.22

Материальный баланс процесса окисления NO кислородом в подогревателе воздуха
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
NO	46,18	1,79	61,86	1,93	2,06	NO	45,27	1,76	60,62	1,90	2,02
NO ₂	210,68	8,17	432,66	13,53	9,40	NO ₂	211,60	8,20	434,55	13,59	9,45
O ₂	40,70	1,58	58,14	1,82	1,82	O ₂	40,24	1,56	57,49	1,80	1,80
N ₂	1816,35	70,40	2270,35	71,01	81,09	N ₂	1816,35	70,42	2270,35	71,00	81,09
H ₂ O	465,94	18,06	374,43	11,71	20,80	H ₂ O	465,94	18,06	374,43	11,71	20,80
ВСЕГО:	2579,85	100,00	3197,44	100,00	115,17	ВСЕГО:	2579,40	100,00	3197,44	100,00	115,16

Тепло, уносимое из подогревателя нитрозными газами, с учетом тепла, выделяющегося в подогревателе воздуха при окислении NO до NO_2 :

$$Q_{н.г}^{6blx} = 17607684,36 + 35383,40 + 9385388,27 - 16387325,70 = 10641130,33 \text{ кДж/ч.}$$

Рассчитаем, на сколько повысится температура нитрозного газа на выходе из подогревателя воздуха вследствие протекания экзотермической реакции окисления NO до NO_2 . Зная количества компонентов нитрозного газа (табл. 3.21), а также средние теплоемкости компонентов (Дж/(моль·К)) в интервале температур $0 \div t$ °С (уравнения (3.6) – (3.10)), количество тепла, уносимое нитрозными газами из подогревателя воздуха, может быть записано в следующем виде:

$$\begin{aligned} 10641130,33 = & ((29,33 + 0,003855 (t_{н.г}^{6blx} + 273) - 58660 / (t_{н.г}^{6blx} + 273)^2) \cdot 30,62 + \\ & + (43,00 + 0,0085476 (t_{н.г}^{6blx} + 273) - 674590 / (t_{н.г}^{6blx} + 273)^2) \cdot 143,13 + \\ & + (31,46 + 0,00339 (t_{н.г}^{6blx} + 273) - 377000 / (t_{н.г}^{6blx} + 273)^2) \cdot 27,22 + \\ & + (27,88 + 0,00427 (t_{н.г}^{6blx} + 273)) \cdot 1228,54 + \\ & + (30,00 + 0,01071 (t_{н.г}^{6blx} + 273) + 33000 / (t_{н.г}^{6blx} + 273)^2) \cdot 315,17) \cdot t_{н.г}^{6blx}. \end{aligned}$$

Решая это уравнение относительно $t_{н.г}^{6blx}$, определяем, что температура нитрозного газа на выходе из подогревателя воздуха составляет 190,6 °С. Таким образом, вследствие незначительного времени пребывания нитрозного газа в трубном пространстве подогревателя воздуха тепло, выделяющееся в результате окисления NO до NO_2 , незначительно (0,13 % от общего прихода тепла) и сопоставимо с величиной теплопотерь. Поэтому оно не оказывает существенного влияния на расчет расхода нитрозного газа, поступающего в трубное пространство подогревателя для регулирования температуры воздуха на выходе из межтрубного пространства, составляющей 240 °С (рис. 3.4).

Результаты расчетов заносим в табл. 3.23, 3.24.

Таблица 3.23

Тепловой баланс процесса окисления NO кислородом в подогревателе воздуха
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД			РАСХОД		
Статьи прихода	МДж/ч	%	Статьи расхода	МДж/ч	%
1) Тепло, вносимое нитрозными газами	17607,68	65,14	1) Тепло, уносимое нитрозными газами	10641,13	39,37
2) Теплота химической реакции	35,38	0,13	2) Тепло, уносимое воздухом	16387,32	60,63
3) Тепло, вносимое воздухом	9385,39	34,72			
ВСЕГО:	27028,45	100,00	ВСЕГО:	27028,45	100,00

Таблица 3.24

Тепловой баланс процесса окисления NO кислородом в подогревателе воздуха
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД			РАСХОД		
Статьи прихода	МДж/ч	%	Статьи расхода	МДж/ч	%
1) Тепло, вносимое нитрозными газами	1162,11	65,14	1) Тепло, уноси- мое нитрозными газами	702,33	39,37
2) Теплота химиче- ской реакции	2,34	0,13			
3) Тепло, вносимое воздухом	619,44	34,72	2) Тепло, уносимое воздухом	1081,56	60,63
ВСЕГО:	1783,89	100,00	ВСЕГО:	1783,89	100,00

После окислителя с подогревателем воздуха два потока нитрозных газов, (выходящий из подогревателя воздуха и байпасирующий) объединяются (рис. 3.4) и с температурой не выше $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ направляются в подогреватель хвостовых газов. Расход нитрозного газа, байпасирующего мимо подогревателя воздуха, рассчитывается как разница между расходом газа, выходящим из окислительного объема (табл. 3.14) и поступающим в трубное пространство подогревателя воздуха (табл. 3.21).

Таблица 3.25

Расход и состав нитрозного газа, байпасирующего мимо подогревателя воздуха

Компонент	$\text{нм}^3/\text{ч}$	об. %	$\text{кг}/\text{ч}$	мас. %	$\text{кмоль}/\text{ч}$
<i>Нитрозный газ, байпасирующий мимо трубного пространства подогревателя воздуха</i>					
NO	288,58	1,79	386,53	1,93	12,88
NO_2	1316,53	8,17	2703,65	13,53	58,77
O_2	254,31	1,58	363,31	1,82	11,35
N_2	11349,79	70,40	14187,24	71,01	506,69
H_2O	2911,70	18,06	2339,78	11,71	129,99
ВСЕГО:	16120,91	100,00	19980,51	100,00	719,68

Тепло нитрозного газа, байпасирующего мимо подогревателя воздуха.

$$Q_{н.г}^{байн} = (c_{NO} \cdot n_{NO} + c_{NO_2} \cdot n_{NO_2} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{н.г}^{байн},$$

где c_{NO} , c_{NO_2} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NO} , n_{NO_2} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O , байпасирующих мимо подогревателя воздуха соответственно; $t_{н.г}^{байн} = 308\text{ }^{\circ}\text{C}$ – температура нитрозного газа на выходе из окислительного объема, $^{\circ}\text{C}$.

Теплоемкости компонентов нитрозного газа на выходе из окислительного объема при температуре $308\text{ }^{\circ}\text{C}$ (согласно уравнениям (3.6) - (3.10)), Дж/(моль·К).

NO	NO_2	O_2	N_2	H_2O
31,396	45,968	32,313	30,361	36,320

$$Q_{н.г}^{байн} = (31,396 \cdot 12,88 + 45,968 \cdot 58,77 + 32,313 \cdot 11,35 + 30,361 \cdot 506,69 + 36,320 \cdot 129,99) \cdot 308,$$

$$Q_{n.2}^{байн} = 7261877,48 \text{ кДж/ч.}$$

Тепло, вносимое нитрозными газами в подогреватель хвостовых газов:

$$Q_{n.2}^{ex. ПХГ} = Q_{n.2}^{байн} + Q_{n.2}^{вых} = 7261877,48 + 10641130,33 = 17903007,81 \text{ кДж/ч.}$$

В подогреватель хвостовых газов поступает (табл. 3.21, 3.25):

NO	$685,89 + 288,58 = 974,47 \text{ нм}^3/\text{ч};$	$974,47 / 22,4 = 43,50 \text{ кмоль/ч};$
NO_2	$3206,11 + 1316,53 = 4522,64 \text{ нм}^3/\text{ч};$	$4522,64 / 22,4 = 201,90 \text{ кмоль/ч};$
O_2	$609,73 + 254,31 = 864,04 \text{ нм}^3/\text{ч};$	$864,04 / 22,4 = 38,57 \text{ кмоль/ч};$
N_2	$27519,36 + 11349,79 = 38869,15 \text{ нм}^3/\text{ч};$	$38869,15 / 22,4 = 1735,23 \text{ кмоль/ч};$
H_2O	$7059,88 + 2911,70 = 9971,58 \text{ нм}^3/\text{ч};$	$9971,58 / 22,4 = 445,16 \text{ кмоль/ч.}$

Тепло, вносимое в подогреватель хвостовых газов нитрозными газами.

$$Q_{n.2}^{ex. ПХГ} = (c_{NO} \cdot n_{NO} + c_{NO_2} \cdot n_{NO_2} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{n.2}^{ex. ПХГ},$$

где c_{NO} , c_{NO_2} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NO} , n_{NO_2} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O на входе в подогреватель хвостовых газов соответственно; $t_{n.2}^{ex. ПХГ}$ – температура нитрозного газа на входе в подогреватель хвостовых газов, °С.

Зная количества компонентов нитрозного газа (табл. 3.26), а так же средние теплоемкости компонентов (Дж/(моль·К)) в интервале температур $0 \div t$ °С (уравнения (3.6) – (3.10)), количество тепла, вносимое в подогреватель хвостовых газов нитрозными газами может быть записано в следующем виде:

$$\begin{aligned} 17903007,81 = & ((29,33 + 0,003855 (t_{n.2}^{ex. ПХГ} + 273) - 58660 / (t_{n.2}^{ex. ПХГ} + 273)^2) 43,50 + \\ & + (43,00 + 0,0085476 (t_{n.2}^{ex. ПХГ} + 273) - 674590 / (t_{n.2}^{ex. ПХГ} + 273)^2) 201,90 + \\ & + (31,46 + 0,00339 (t_{n.2}^{ex. ПХГ} + 273) - 377000 / (t_{n.2}^{ex. ПХГ} + 273)^2) 38,57 + \\ & + (27,88 + 0,00427 (t_{n.2}^{ex. ПХГ} + 273)) 1735,23 + \\ & + (30,00 + 0,01071 (t_{n.2}^{ex. ПХГ} + 273) + 33000 / (t_{n.2}^{ex. ПХГ} + 273)^2) 445,16) t_{n.2}^{ex. ПХГ}. \end{aligned}$$

Решая это уравнение относительно $t_{n.2}^{ex. ПХГ}$, определяем, что температура нитрозного газа на входе в подогреватель хвостовых газов составляет 225 °С (не превышает 260 °С). Результаты расчетов совмещенного аппарата – окислителя с подогревателем воздуха заносим в табл. 3.26, 3.27.

3.5. Материальный и тепловой расчеты подогревателя хвостовых газов

После окислителя поз. О с подогревателем воздуха поз. ПВ нитрозные газы с температурой 225 °С направляются в трубное пространство подогревателя хвостовых газов поз. ПХГ (рис. 2.1, 2.9), где они охлаждаются до температуры 155-185 °С, нагревая при этом хвостовые газы, находящиеся в межтрубном пространстве, до температуры 100-145 °С.

Исходные данные для расчета.

Свободный объем трубного пространства подогревателя хвостовых газов 2,3 м³.

Давление в подогревателе хвостовых газов 0,716 МПа.

Температура нитрозного газа на выходе из подогревателя хвостовых газов 155 °С.

Температура хвостовых газов на входе в подогреватель 30 °С.

Таблица 3.26

Материальный баланс совмещенного аппарата– окислителя с подогревателем воздуха
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NO	3188,42	5,66	4270,12	6,24	142,34	NO	974,47	1,77	1305,00	1,91	43,50
NO ₂	2308,77	4,10	4741,30	6,93	103,07	NO ₂	4522,64	8,19	9287,81	13,57	201,90
O ₂	1970,98	3,50	2815,60	4,11	87,99	O ₂	864,04	1,57	1234,21	1,80	38,57
N ₂	38869,15	69,03	48586,45	71,01	1735,23	N ₂	38869,15	70,41	48586,45	71,01	1735,23
H ₂ O	9971,58	17,71	8012,95	11,71	445,16	H ₂ O	9971,58	18,06	8012,95	11,71	445,16
ВСЕГО:	56308,90	100,00	68426,42	100,00	2513,79	ВСЕГО:	55201,88	100,00	68426,42	100,00	2464,36

157

Таблица 3.27

Материальный баланс совмещенного аппарата– окислителя с подогревателем воздуха
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
NO	210,44	5,66	281,83	6,24	9,39	NO	64,32	1,77	86,13	1,91	2,87
NO ₂	152,38	4,10	312,93	6,93	6,80	NO ₂	298,49	8,19	613,00	13,57	13,33
O ₂	130,08	3,50	185,83	4,11	5,81	O ₂	57,03	1,57	81,46	1,80	2,55
N ₂	2565,36	69,03	3206,71	71,01	114,53	N ₂	2565,36	70,41	3206,71	71,01	114,53
H ₂ O	658,12	17,71	528,85	11,71	29,38	H ₂ O	658,12	18,06	528,85	11,71	29,38
ВСЕГО:	3716,38	100,00	4516,15	100,00	165,91	ВСЕГО:	3643,32	100,00	4516,15	100,00	162,66

Средняя температура нитрозного газа в трубном пространстве подогревателя хвостовых газов составляет:

$$(225 + 155) / 2 = 190 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Константа равновесия реакции окисления оксида азота (II) при средней температуре нитрозного газа, равной 190 °С, согласно уравнению (3.13), составляет (для давления, выраженного в МПа [2-4]):

$$K_p = 10^{\left(-\frac{5749}{190+273} + 1,75 \lg(190+273) - 0,0005(190+273) + 1,8306\right)} = 0,0000007.$$

Определим равновесную степень окисления NO при $t=190$ °С и $P_{общ}=0,716$ МПа для следующего состава газа (табл. 3.26): 1,77 об. % NO ; 8,19 об. % NO_2 ; 1,57 об. % O_2 ; 70,41 об. % N_2 ; 18,06 об. % H_2O . Тогда

$$2a = 0,0177 \text{ мол. доли}; \quad a = 0,00885 \text{ мол. доли}; \quad b = 0,0157 \text{ мол. доли}.$$

Подставляя в уравнение (3.14) значения a , b , $P_{общ}$, K_p и решая его относительно x_p , получаем значение равновесной степени окисления NO .

$$0,0000007 = \frac{(1-x_p)^2 (0,0157 - 0,00885 x_p)}{x_p^2 (1 - 0,00885 x_p)} 0,716.$$

Из этого уравнения определяем $x_p = 0,94$ д.е.

Секундный расход газа в рабочих условиях:

$$V_{сек} = \frac{55201,88 (190 + 273) 0,1013}{3600 \cdot 273 \cdot 0,716} = 3,7 \text{ м}^3/\text{с},$$

где 55201,88– расход нитрозного газа на входе в подогреватель хвостовых газов, $нм^3/\text{ч}$; 190– средняя температура нитрозного газа в подогревателе хвостовых газов, °С; 0,716– рабочее давление нитрозного газа в подогревателе хвостовых газов, МПа.

Время пребывания газа в окислительном объеме:

$$\tau = \frac{V_{св}}{V_{сек}} = \frac{2,3}{3,7} = 0,6 \text{ с},$$

где $V_{св}$ (2,3)– свободный объем подогревателя хвостовых газов, $м^3$.

Константа скорости реакции окисления NO в NO_2 k при 190 °С составляет 912,98 $МПа^{-2} \cdot с^{-1}$ (табл. 3.9, рис. 3.1). Подставляя значения k ($МПа^{-2} \cdot с^{-1}$), $a = 0,00885$ мол. доли, P (МПа), τ (с), $b = 0,0157$ мол. доли, $\gamma = b/a = 0,0157 / 0,00885 = 1,77$ д.е. в уравнение (3.20), получаем:

$$912,98 \cdot 0,00885^2 \cdot 0,716^2 \cdot 0,6 = \frac{\alpha}{(1,77 - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(1,77 - 1)^2} \ln \frac{1,77(1 - \alpha)}{(1,77 - \alpha)}$$

Из этого уравнения определяем $\alpha = 0,04$ д.е.

Степень приближения к равновесию реакции (3.11) составляет:

$$\frac{4}{94} 100,00 = 4,3 \text{ } \%$$

Определение степени окисления NO в NO_2 кислородом с использованием номограммы Каржавина (рис. 3.2).

$$k \cdot a^2 \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot \tau = 912,98 \cdot 0,00885^2 \cdot 0,716^2 \cdot 0,6 = 0,02 .$$

$$\gamma = b/a = 0,0157 / 0,00885 = 1,77.$$

По рис. 3.2 определяем, что $\alpha \approx 0,04$ д.е.

По реакции (3.11) окисляется NO :

$$1305,00 \cdot 0,04 = 52,20 \text{ кг/ч.}$$

Остается NO :

$$1305,00 - 52,20 = 1252,80 \text{ кг/ч;}$$

$$1252,80 / 30 = 41,76 \text{ кмоль/ч;}$$

$$41,76 \cdot 22,4 = 935,42 \text{ нм}^3/\text{ч,}$$

где 30– молярная масса NO , г/моль.

В результате окисления NO по реакции (3.11) образуется NO_2 :

$$52,20 \cdot 2 \cdot 46 / 2 / 30 = 80,04 \text{ кг/ч.}$$

На выходе из окислительного объема нитрозный газ содержит NO_2 :

$$9287,81 + 80,04 = 9367,85 \text{ кг/ч;}$$

$$9367,85 / 46 = 203,65 \text{ кмоль/ч;}$$

$$203,65 \cdot 22,4 = 4561,76 \text{ нм}^3/\text{ч,}$$

где 46– молярная масса NO_2 , г/моль.

По реакции (3.11) расходуется кислорода:

$$52,20 \cdot 32 / 2 / 30 = 27,84 \text{ кг/ч.}$$

Остается кислорода:

$$1234,21 - 27,84 = 1206,37 \text{ кг/ч;}$$

$$1206,37 / 32 = 37,70 \text{ кмоль/ч;}$$

$$37,70 \cdot 22,4 = 844,48 \text{ нм}^3/\text{ч,}$$

где 32– молярная масса O_2 , г/моль.

Тогда расход газа на выходе из подогревателя хвостовых газов составит:

$$935,42 + 4561,76 + 844,48 + 38869,15 + 9971,58 = 55182,39 \text{ нм}^3/\text{ч;}$$

$$1252,80 + 9367,85 + 1206,37 + 48586,45 + 8012,95 = 68426,42 \text{ кг/ч;}$$

$$41,76 + 203,65 + 37,70 + 1735,23 + 445,16 = 2463,50 \text{ кмоль/ч.}$$

Состав нитрозного газа на выходе из подогревателя хвостовых газов.

Компонент	об. %	мас. %
NO	$\frac{935,42}{55182,39} 100,00 = 1,70$	$\frac{1252,80}{68426,42} 100,00 = 1,83$
NO_2	$\frac{4561,76}{55182,39} 100,00 = 8,27$	$\frac{9367,85}{68426,42} 100,00 = 13,69$
O_2	$\frac{844,48}{55182,39} 100,00 = 1,53$	$\frac{1206,37}{68426,42} 100,00 = 1,76$
N_2	$\frac{38869,15}{55182,39} 100,00 = 70,43$	$\frac{48586,45}{68426,42} 100,00 = 71,01$
H_2O	$\frac{9971,58}{55182,39} 100,00 = 18,07$	$\frac{8012,95}{68426,42} 100,00 = 11,71$
ВСЕГО:	100,00	100,00

Результаты расчетов заносим в табл. 3.28.

Таблица 3.28

Материальный баланс процесса окисления NO кислородом в подогревателе хвостовых газов
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД					РАСХОД						
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NO	974,47	1,77	1305,00	1,91	43,50	NO	935,42	1,70	1252,80	1,83	41,76
NO ₂	4522,64	8,19	9287,81	13,57	201,90	NO ₂	4561,76	8,27	9367,85	13,69	203,65
O ₂	864,04	1,57	1234,21	1,80	38,57	O ₂	844,48	1,53	1206,37	1,76	37,70
N ₂	38869,15	70,41	48586,45	71,01	1735,23	N ₂	38869,15	70,43	48586,45	71,01	1735,23
H ₂ O	9971,58	18,06	8012,95	11,71	445,16	H ₂ O	9971,58	18,07	8012,95	11,71	445,16
ВСЕГО:	55201,88	100,00	68426,42	100,00	2464,36	ВСЕГО:	55182,39	100,00	68426,42	100,00	2463,50

160

Таблица 3.29

Материальный баланс процесса окисления NO кислородом в подогревателе хвостовых газов
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД					РАСХОД						
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
NO	64,32	1,77	86,13	1,91	2,87	NO	61,74	1,70	82,68	1,83	2,76
NO ₂	298,49	8,19	613,00	13,57	13,33	NO ₂	301,08	8,27	618,28	13,69	13,44
O ₂	57,03	1,57	81,46	1,80	2,55	O ₂	55,74	1,53	79,62	1,76	2,49
N ₂	2565,36	70,41	3206,71	71,01	114,53	N ₂	2565,36	70,43	3206,71	71,01	114,53
H ₂ O	658,12	18,06	528,85	11,71	29,38	H ₂ O	658,12	18,07	528,85	11,71	29,38
ВСЕГО:	3643,32	100,00	4516,15	100,00	162,66	ВСЕГО:	3642,04	100,00	4516,14	100,00	162,60

Тепловой расчет подогревателя хвостовых газов

Целью теплового расчета подогревателя является определение температуры хвостовых газов на выходе из аппарата.

Приход тепла

В подогреватель хвостовых газов тепло вносится нитрозными и хвостовыми газами, а также выделяется в результате протекания экзотермической реакции (3.11).

1) Тепло, вносимое нитрозными газами в подогреватель хвостовых газов, было рассчитано ранее и составляет $17903007,81$ кДж/ч. Кроме того, оно может быть определено, как

$$Q_{н.г}^{ex} = (c_{NO} \cdot n_{NO} + c_{NO_2} \cdot n_{NO_2} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{н.г}^{ex},$$

где c_{NO} , c_{NO_2} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NO} , n_{NO_2} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O на входе в трубное пространство подогревателя хвостовых газов соответственно (табл. 3.28); $t_{н.г}^{ex}$ – температура нитрозного газа на входе в трубное пространство подогревателя хвостовых газов, °С.

$$Q_{н.г}^{ex} = 17903007,81 \text{ кДж/ч} = 17903,01 \text{ МДж/ч.}$$

2) Тепло, вносимое в подогреватель хвостовыми газами.

$$Q_{x.г}^{ex} = (c_{NO} \cdot n_{NO} + c_{NO_2} \cdot n_{NO_2} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{x.г}^{ex},$$

где c_{NO} , c_{NO_2} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NO} , n_{NO_2} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O на входе в межтрубное пространство подогревателя соответственно; $t_{x.г}^{ex}$ – температура хвостовых газов на входе в межтрубное пространство подогревателя, °С.

Теплоемкости компонентов хвостового газа на входе в подогреватель при температуре 30 °С (согласно уравнениям (3.6) – (3.10)), Дж/(моль·К).

<i>NO</i>	<i>O₂</i>	<i>N₂</i>	<i>H₂O</i>
29,859	28,381	29,174	33,605

Состав и расход хвостового газа, выходящего из абсорбционной колонны, был рассчитан ранее (см. раздел «Расчет количества добавочного воздуха, вводимого в систему перед стадией абсорбции через отдувочную колонну») и представлен в табл. 3.30.

Таблица 3.30

Состав и расход хвостового газа, выходящего из абсорбционной колонны

Компонент	<i>NO</i>	<i>O₂</i>	<i>N₂</i>	<i>H₂O</i>	ВСЕГО
<i>нм³/ч</i>	53,37	1213,05	46872,34	383,32	48522,08
<i>кг/ч</i>	71,40	1732,80	58590,56	307,98	60702,74
<i>кмоль/ч</i>	2,38	54,15	2092,52	17,11	2166,16
<i>об. %</i>	0,11	2,50	96,60	0,79	100,00

$$Q_{x.г}^{ex} = (29,859 \cdot 2,38 + 28,381 \cdot 54,15 + 29,174 \cdot 2092,52 + 33,605 \cdot 17,11) \cdot 30.$$

$$Q_{x.2}^{ex} = 1896901,67 \text{ кДж/ч} = 1896,90 \text{ МДж/ч.}$$

3) Тепло, выделяющееся в подогревателе хвостовых газов, при окислении NO до NO_2 кислородом по реакции (3.11).

$$Q_{x.p} = (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^k + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^k) - (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^n + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^n) \cdot 1000,$$

где $\Delta_f H^0(298)_{NO}$ и $\Delta_f H^0(298)_{NO_2}$ – изменение стандартной энтальпии при образовании NO и NO_2 , кДж/моль; n^n , n^k – начальные и конечные количества вещества, кмоль/ч.

Изменение стандартной энтальпии при образовании вещества [6].

Вещество	NO	NO_2
$\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль	91,26	34,19

$$Q_{x.p} = -[91,26 \cdot 41,76 + 34,19 \cdot 203,65 - 91,26 \cdot 43,50 - 34,19 \cdot 201,90] \cdot 1000;$$

$$Q_{x.p} = 98959,90 \text{ кДж/ч} = 98,96 \text{ МДж/ч,}$$

где 41,76 и 203,65 – количества NO и NO_2 в нитрозном газе, выходящем из трубного пространства подогревателя хвостовых газов, кмоль/ч; 43,50 и 201,90 – количества NO и NO_2 в нитрозном газе, поступающем в трубное пространство подогревателя хвостовых газов, кмоль/ч (табл. 3.28).

Общий приход тепла в подогреватель хвостовых газов:

$$Q_{прих} = Q_{н.г}^{ex} + Q_{x.2}^{ex} + Q_{x.p} = 17903007,81 + 1896901,67 + 98959,90;$$

$$Q_{прих} = 19898869,38 \text{ кДж/ч} = 19898,87 \text{ МДж/ч.}$$

Расход тепла

Из подогревателя тепло уносится нитрозными и хвостовыми газами, а также происходят частичные потери тепла в окружающую среду через стенку аппарата.

1) Тепло, уносимое из подогревателя нитрозными газами.

$$Q_{н.г}^{6blx} = (c_{NO} \cdot n_{NO} + c_{NO_2} \cdot n_{NO_2} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) \cdot t_{н.г}^{6blx},$$

где c_{NO} , c_{NO_2} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NO} , n_{NO_2} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O на выходе из трубного пространства подогревателя соответственно (табл. 3.28); $t_{н.г}^{6blx}$ – температура нитрозного газа на выходе из трубного пространства подогревателя, °С.

Теплоемкости компонентов нитрозного газа на выходе из подогревателя при температуре 155°С (согласно уравнениям (3.6) – (3.10)), Дж/(моль·К).

NO	NO_2	O_2	N_2	H_2O
30,660	42,976	30,853	29,708	34,764

$$Q_{н.г}^{6blx} = (30,660 \cdot 41,76 + 42,976 \cdot 203,65 + 30,853 \cdot 37,70 + 29,708 \cdot 1735,23 + 34,764 \cdot 445,16) \cdot 155,$$

$$Q_{н.г}^{6blx} = 12124307,26 \text{ кДж/ч} = 12124,31 \text{ МДж/ч.}$$

2) Примем, что теплотери равны 3 %, тогда

$$Q_{m/n} = Q_{прих} \cdot 3,00/100,00 = 19898869,38 \cdot 0,03 = 596966,08 \text{ кДж/ч} = 596,97 \text{ МДж/ч.}$$

3) Тепло, уносимое хвостовыми газами из подогревателя.

$$Q_{x.2}^{6blx} = Q_{прих} - Q_{н.2}^{6blx} - Q_{m/n} = 19898869,38 - 12124307,26 - 596966,08;$$

$$Q_{x.2}^{6blx} = 7177596,04 \text{ кДж/ч} = 7177,60 \text{ МДж/ч.}$$

Кроме того, количество тепла, уносимого хвостовыми газами, может быть рассчитано по формуле:

$$Q_{x.2}^{6blx} = \sum \left((c_p)_i (t_{x.2}^{6blx}) \cdot n_{i.x.2}^{6blx} \right) t_{x.2}^{6blx},$$

где $(c_p)_i (t_{x.2}^{6blx})$ – теплоемкость i -го компонента хвостового газа при температуре $t_{x.2}^{6blx}$, Дж/(моль·К); $n_{i.x.2}^{6blx}$ – количество i -го компонента хвостового газа, кмоль/ч; $t_{x.2}^{6blx}$ – температура хвостового газа на выходе из подогревателя, °С;

Зная количества компонентов хвостового газа (см. «Расчет количества добавочного воздуха, вводимого в систему перед стадией абсорбции через отдувочную колонну», и табл. 3.46), а также средние теплоемкости компонентов (Дж/(моль·К)) в интервале температур $0 \div t$ °С (уравнения (3.6) – (3.10)), количество тепла, уносимого хвостовыми газами, может быть записано в следующем виде:

$$7177596,04 = ((29,33 + 0,003855 (t_{x.2}^{6blx} + 273) - 58660 / (t_{x.2}^{6blx} + 273)^2) 2,76 + \\ + (31,46 + 0,00339 (t_{x.2}^{6blx} + 273) - 377000 / (t_{x.2}^{6blx} + 273)^2) 54,15 + \\ + (27,88 + 0,00427 (t_{x.2}^{6blx} + 273)) 2092,52 + \\ + (30,00 + 0,01071 (t_{x.2}^{6blx} + 273) + 33000 / (t_{x.2}^{6blx} + 273)^2) 17,11) t_{x.2}^{6blx}$$

Решая это уравнение относительно $t_{x.2}^{6blx}$, можно определить температуру хвостовых газов на выходе из подогревателя, которая составляет 112 °С.

Результаты расчетов заносим в таблицу 3.31.

Таблица 3.31

Тепловой баланс подогревателя хвостовых газов
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД			РАСХОД		
<i>Статьи прихода</i>	<i>МДж/ч</i>	<i>%</i>	<i>Статьи расхода</i>	<i>МДж/ч</i>	<i>%</i>
1) Тепло, вносимое нитрозными газами	17903,01	89,97	1) Тепло, уносимое нитрозными газами	12124,31	60,93
2) Тепло химической реакции	98,96	0,50	2) Теплопотери	596,97	3,00
3) Тепло, вносимое хвостовыми газами	1896,90	9,53	3) Тепло, уносимое хвостовыми газами	7177,59	36,07
ВСЕГО:	19898,87	100,00	ВСЕГО:	19898,87	100,00

Таблица 3.32

Тепловой баланс подогревателя хвостовых газов
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД			РАСХОД		
<i>Статьи прихода.</i>	<i>МДж/т</i>	<i>%</i>	<i>Статьи расхода.</i>	<i>МДж/т</i>	<i>%</i>
1) Тепло, вносимое нитрозными газами.	1181,60	89,97	1) Тепло, уносимое нитрозными газами.	800,20	60,93
2) Тепло химической реакции.	6,53	0,50	2) Теплопотери.	39,40	3,00
3) Тепло, вносимое хвостовыми газами.	125,20	9,53	3) Тепло, уносимое хвостовыми газами.	473,72	36,07
ВСЕГО:	1313,33	100,00	ВСЕГО:	1313,33	100,00

3.6. Материальный и тепловой расчеты холодильника-конденсатора

Из подогревателя хвостовых газов поз. ПХГ нитрозные газы подаются в межтрубное пространство холодильников-конденсаторов поз. ХК 1-2, где охлаждаются оборотной водой, поступающей после абсорбционной колонны поз. АК, до температуры 30-50 °С (рис. 2.10). На поверхности трубок холодильников-конденсаторов при охлаждении нитрозных газов конденсируются пары воды с образованием кислоты, которая стекает по трубкам на трубную доску. Конденсат азотной кислоты с концентрацией 40-53% отводится на 5, 6, 8, 10 и 12 тарелки абсорбционной колонны поз. АК, в зависимости от концентрации кислоты на тарелках. Обратная вода после холодильников-конденсаторов с температурой не выше 35 °С возвращается в оборотный цикл.

Исходные данные для расчета.

Свободный объем межтрубного пространства (рис. 2.10) 5,23 м³.

Давление в холодильниках-конденсаторах 0,716 МПа.

Температура нитрозного газа на выходе из холодильников-конденсаторов 30 °С.

Средняя температура нитрозного газа в межтрубном пространстве холодильников-конденсаторов составляет:

$$(155 + 30) / 2 = 92,5 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Константа равновесия реакции окисления оксида азота (II) при средней температуре нитрозного газа, равной 92,5 °С, согласно уравнению (3.13) составляет (для давления, выраженного в МПа [2-4]):

$$K_p = 10^{\left(-\frac{5749}{92,5+273} + 1,75 \lg(92,5+273) - 0,0005(92,5+273) + 1,8306\right)} = 2,5 \cdot 10^{-10}.$$

Определим равновесную степень окисления NO при $t=92,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ и $P_{\text{общ.}}=0,716 \text{ МПа}$ для следующего состава газа (табл. 3.28): 1,70 об. % NO; 8,27 об. % NO₂; 1,53 об. % O₂; 70,43 об. % N₂; 18,07 об. % H₂O. Тогда:

$$2a = 0,0170 \text{ мол. доли}; \quad a = 0,0085 \text{ мол. доли}; \quad b = 0,0153 \text{ мол. доли}.$$

Подставляя в уравнение (3.14) значения a , b , $P_{общ}$, K_p и решая его относительно x_p , получаем значение равновесной степени окисления NO .

$$2,5 \cdot 10^{-10} = \frac{(1-x_p)^2 (0,0153-0,0085 x_p)}{x_p^2 (1-0,0085 x_p)} 0,716.$$

Из этого уравнения определяем $x_p = 0,94$ д.е.

Секундный расход газа в рабочих условиях:

$$V_{сек} = \frac{55182,39 (92,5 + 273) 0,1013}{3600 \cdot 273 \cdot 0,716} = 2,9 \text{ м}^3/\text{с},$$

где 55182,39– расход нитрозного газа на входе в холодильники-конденсаторы, $\text{нм}^3/\text{ч}$; 92,5– средняя температура нитрозного газа в холодильниках-конденсаторах, $^{\circ}\text{C}$; 0,716– рабочее давление нитрозного газа в холодильниках-конденсаторах, МПа .

Время пребывания нитрозного газа в окислительном объеме:

$$\tau = \frac{V_{св}}{V_{сек}} = \frac{10,46}{2,9} = 3,6 \text{ с},$$

где $V_{св}$ (10,46)– свободный объем межтрубного пространства двух холодильников-конденсаторов, м^3 .

Константа скорости реакции окисления NO в NO_2 k при $92,5^{\circ}\text{C}$ составляет $1995,60 \text{ МПа}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (табл. 3.9, рис. 3.1). Подставляя значения k ($\text{МПа}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), $a = 0,0085$ мол. доли, P (МПа), τ (с), $b = 0,0153$ мол. доли, $\gamma = b/a = 0,0153 / 0,0085 = 1,80$ д.е. в уравнение (3.20), получаем:

$$1995,60 \cdot 0,0085^2 \cdot 0,716^2 \cdot 3,6 = \frac{\alpha}{(1,80-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(1,80-1)^2} \ln \frac{1,80(1-\alpha)}{(1,80-\alpha)}.$$

Из этого уравнения определяем $\alpha = 0,31$ д.е.

Степень приближения к равновесию реакции (3.11) составляет:

$$\frac{31}{94} 100,00 = 33 \text{ \%}.$$

Определение степени окисления NO в NO_2 кислородом с использованием номограммы Каржавина (рис. 3.2).

$$k \cdot a^2 \cdot P_{общ}^2 \cdot \tau = 1995,60 \cdot 0,0085^2 \cdot 0,716^2 \cdot 3,6 = 0,266.$$

$$\gamma = b/a = 0,0153 / 0,0085 = 1,80.$$

По рис. 3.2 определяем, что $\alpha \approx 0,31$ д.е.

По реакции (3.11) окисляется NO :

$$1252,80 \cdot 0,31 = 388,37 \text{ кг/ч}.$$

Остается NO :

$$1252,80 - 388,37 = 864,43 \text{ кг/ч};$$

$$864,43 / 30 = 28,81 \text{ кмоль/ч};$$

$$28,81 \cdot 22,4 = 645,34 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 30– молярная масса NO , г/моль.

В результате окисления NO по реакции (3.11) образуется NO_2 :

$$388,37 \cdot 2 \cdot 46 / 2 / 30 = 595,50 \text{ кг/ч}.$$

На выходе из окислительного объема нитрозный газ содержит NO_2 :

$$9367,85 + 595,50 = 9963,35 \text{ кг/ч};$$

$$9963,35 / 46 = 216,59 \text{ кмоль/ч};$$

$$216,59 \cdot 22,4 = 4851,62 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 46– молярная масса NO_2 , г/моль.

По реакции (3.11.) расходуется кислорода:

$$388,37 \cdot 32 / 2 / 30 = 207,13 \text{ кг/ч}.$$

Остается кислорода:

$$1206,37 - 207,13 = 999,24 \text{ кг/ч};$$

$$999,24 / 32 = 31,23 \text{ кмоль/ч};$$

$$31,23 \cdot 22,4 = 699,55 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 32– молярная масса O_2 , г/моль.

Тогда расход газа на выходе из подогревателя хвостовых газов составит:

$$645,34 + 4851,62 + 699,55 + 38869,15 + 9971,58 = 55037,24 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$864,43 + 9963,35 + 999,24 + 48586,45 + 8012,95 = 68426,42 \text{ кг/ч};$$

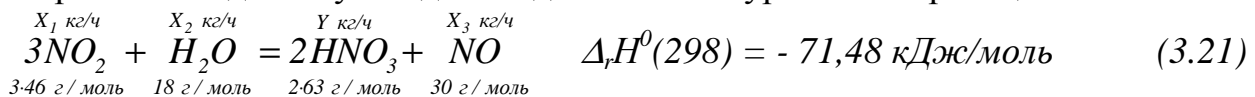
$$28,81 + 216,59 + 31,23 + 1735,23 + 445,16 = 2457,02 \text{ кмоль/ч}.$$

Состав нитрозного газа на выходе из подогревателя хвостовых газов.

Компонент	об. %	мас. %
NO	$\frac{645,34}{55037,24} 100,00 = 1,17$	$\frac{864,43}{68426,42} 100,00 = 1,26$
NO_2	$\frac{4851,62}{55037,24} 100,00 = 8,82$	$\frac{9963,35}{68426,42} 100,00 = 14,56$
O_2	$\frac{699,55}{55037,24} 100,00 = 1,27$	$\frac{999,24}{68426,42} 100,00 = 1,46$
N_2	$\frac{38869,15}{55037,24} 100,00 = 70,62$	$\frac{48586,45}{68426,42} 100,00 = 71,01$
H_2O	$\frac{9971,58}{55037,24} 100,00 = 18,12$	$\frac{8012,95}{68426,42} 100,00 = 11,71$
ВСЕГО:	100,00	100,00

Результаты расчетов заносим в табл. 3.33.

В холодильниках-конденсаторах при охлаждении нитрозного газа происходит конденсация содержащихся в нем водяных паров с образованием воды, которая взаимодействует с диоксидом азота по уравнению реакции:



с образованием 40-55 %-й азотной кислоты.

С достаточной степенью точности концентрация кислоты, образующейся в холодильниках-конденсаторах, может быть выражена уравнением [3, 4]:

$$C_{HNO_3} = \frac{\tau}{0,00123 + 0,0212 \tau} - 0,113 t, \quad (3.22)$$

где C_{HNO_3} – концентрация кислоты, мас. %; τ – время пребывания газа в холодильнике-конденсаторе, с; t – конечная температура охлаждения газа, °С. Расчеты по данному уравнению дают хорошую сходимость с промышленными данными при давлении 0,5 – 0,6 МПа, времени пребывания газа до 1 с и охлаждении его примерно до 40 °С. При увеличении давления и охлаждении газа до 20–25 °С количество выделяемой влаги увеличивается и при 1,6 – 3,1 МПа достигает 95 – 98 %.

Таким образом, согласно уравнению (3.22) концентрация азотной кислоты, образующейся в холодильниках-конденсаторах, составляет:

$$C_{HNO_3} = \frac{3,6}{0,00123 + 0,0212 \cdot 3,6} - 0,113 \cdot 30 = 43 \text{ мас. \%}.$$

Концентрация кислоты существенно возрастает при повышении давления примерно до 1,5 МПа; последующее увеличение давления незначительно влияет на концентрацию конденсата [2, 3]. Это подтверждает мнение о том, что стадией, лимитирующей скорость процесса кислотообразования в данных условиях, является не окисление оксида азота (II). Увеличение содержания кислорода в пределах от 2,5 до 6,0% по отношению к выхлопному газу (путем ввода дополнительного количества воздуха перед конденсатором) не оказывает влияния на концентрацию кислоты и степень переработки оксидов азота. Однако при соотношении $[O_2] : [NH_3] < 1,5$ в аммиачно-воздушной смеси концентрация кислоты и степень переработки оксидов азота зависят от содержания кислорода в нитрозных газах – чем его меньше, тем ниже степень превращения оксидов азота при прочих равных условиях. Значительное влияние оказывает парциальное давление оксидов азота и соотношение $[NO_x] : [H_2O]$ в газе перед конденсацией.

На основе результатов исследований на крупной опытно-промышленной установке Г.А. Скворцовым, И.П. Кирилловым и М.М. Караваевым была выведена эмпирическая зависимость концентрации кислоты от некоторых параметров процесса [2, 3]:

$$C_{HNO_3} = A + 19,5 P_{NO_x} - 12,31 e^{-0,065 \tau} - 0,0062 t^{1,806}, \quad (3.23)$$

где C_{HNO_3} – концентрация кислоты, мас. %; P_{NO_x} – парциальное давление оксидов азота до начала конденсации, МПа; τ – время пребывания газа в конденсаторе, с; t – конечная температура охлаждения газа, °С.

Величина A является функцией соотношения $[NO_x] : [H_2O] = n$ и изменяется следующим образом:

n	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	2,0
A	45,0	49,0	52,0	54,2	56,3	58,2	59,4	60,4	61,4	62,0	63,0

Расчеты по уравнению (3.23) дают хорошую сходимость с экспериментальными данными в интервале парциальных давлений оксидов азота от $1,33 \cdot 10^{-2}$ до $9,33 \cdot 10^{-2}$ МПа, при соотношении $[NO_x] : [H_2O] = 0,3 - 2,0$; времени пребывания газа в конденсаторе от 2 до 100 с и конечной температуре охлаждения газа от 10 до 100 °С. Степень окисления оксида азота (II) должна быть выше 50 %, отношение поверхности конденсатора к его объему в пределах от 40

до 200 м^{-1} .

Определим концентрацию азотной кислоты, образующейся в холодильниках-конденсаторах, по уравнению (3.23).

$$P_{\text{NO}_x} = (0,17 + 8,82) 0,716 = 0,0715 \text{ МПа.}$$

$$C_{\text{HNO}_3} = 53,2 + 19,5 \cdot 0,0715 - 12,31 e^{-0,065 \cdot 3,6} - 0,0062 \cdot 30^{1,806} = 42 \text{ мас. \%}.$$

Упругость паров воды над 42 % азотной кислотой при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 2571 Па (приложение, табл. 4).

Уходит с газами паров воды:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{сух.г}}}{P - P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2571 (55037,24 - 9971,58)}{0,716 \cdot 10^6 - 2571} = 162,40 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 162,40 / 22,4 \cdot 18 = 130,50 \text{ кг/ч.}$$

Конденсируется паров воды:

$$8012,95 - 130,50 = 7882,45 \text{ кг/ч.}$$

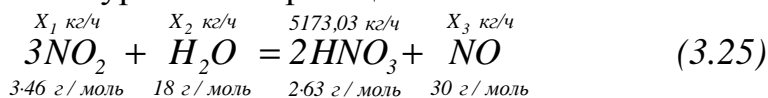
В этом количестве воды будет растворено $Y \text{ кг/ч}$ моногидрата азотной кислоты с образованием 42% азотной кислоты. Тогда можно записать:

$$\frac{Y}{Y + 7882,45 - \frac{Y}{7}} 100,00 = 42,00 \text{ кг/ч,} \quad (3.24)$$

где Y – масса моногидрата азотной кислоты, образующегося в холодильниках-конденсаторах, кг/ч; $7882,45$ – масса сконденсировавшихся водяных паров, кг/ч; $Y/7$ – масса водяных паров, идущих на образование $Y \text{ кг/ч}$ моногидрата азотной кислоты по уравнению реакции (3.21) ($Y \cdot 18 / 2 / 63 = Y/7$) кг/ч.

Решая уравнение (3.24.) относительно Y , определяем, что в 42 % азотной кислоте, образующейся в холодильниках-конденсаторах, содержится $5173,03 \text{ кг/ч}$ моногидрата.

Тогда, согласно уравнению реакции:



$$X_1 = 5665,70 \text{ кг/ч}; X_2 = 739,00 \text{ кг/ч}; X_3 = 1231,67 \text{ кг/ч.}$$

Нитрозный газ, выходящий из холодильников-конденсаторов, содержит:

NO

$$864,43 + 1231,67 = 2096,10 \text{ кг/ч};$$

$$2096,10 / 30 = 69,87 \text{ кмоль/ч};$$

$$69,87 \cdot 22,4 = 1565,09 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

NO_2

$$9963,35 - 5665,70 = 4297,65 \text{ кг/ч};$$

$$4297,65 / 46 = 93,43 \text{ кмоль/ч};$$

$$93,43 \cdot 22,4 = 2092,83 \text{ нм}^3/\text{ч.}$$

В 42 % азотной кислоте, выходящей из холодильников-конденсаторов, содержится:

$$7882,45 - 739,00 = 7143,45 \text{ кг/ч H}_2\text{O}.$$

Результаты расчетов заносим в табл. 3.35.

Таблица 3.33

Материальный баланс процесса окисления NO кислородом в холодильниках-конденсаторах
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NO	935,42	1,70	1252,80	1,83	41,76	NO	645,34	1,17	864,43	1,26	28,81
NO ₂	4561,76	8,27	9367,85	13,69	203,65	NO ₂	4851,62	8,82	9963,35	14,56	216,59
O ₂	844,48	1,53	1206,37	1,76	37,70	O ₂	699,55	1,27	999,24	1,46	31,23
N ₂	38869,15	70,43	48586,45	71,01	1735,23	N ₂	38869,15	70,62	48586,45	71,01	1735,23
H ₂ O	9971,58	18,07	8012,95	11,71	445,16	H ₂ O	9971,58	18,12	8012,95	11,71	445,16
ВСЕГО:	55182,39	100,00	68426,42	100,00	2463,50	ВСЕГО:	55037,24	100,00	68426,42	100,00	2457,02

Таблица 3.34

Материальный баланс процесса окисления NO кислородом в холодильниках-конденсаторах
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
NO	61,74	1,70	82,68	1,83	2,76	NO	42,59	1,17	57,05	1,26	1,90
NO ₂	301,08	8,27	618,28	13,69	13,44	NO ₂	320,21	8,82	657,58	14,56	14,30
O ₂	55,74	1,53	79,62	1,76	2,49	O ₂	46,17	1,27	65,95	1,46	2,06
N ₂	2565,47	70,43	3206,71	71,01	114,53	N ₂	2565,47	70,62	3206,71	71,01	114,53
H ₂ O	658,11	18,07	528,85	11,71	29,38	H ₂ O	658,11	18,12	528,85	11,71	29,38
ВСЕГО:	3642,14	100,01	4516,14	100,00	162,60	ВСЕГО:	3632,55	100,00	4516,14	100,00	162,17

Таблица 3.35

Материальный баланс процесса образования азотной кислоты в холодильниках-конденсаторах
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД					РАСХОД						
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NO	645,34	1,17	864,43	1,26	28,81	Газовая фаза					
NO ₂	4851,62	8,82	9963,35	14,56	216,59	NO	1565,09	3,61	2096,10	3,74	69,87
O ₂	699,55	1,27	999,24	1,46	31,23	NO ₂	2092,83	4,82	4297,65	7,66	93,43
N ₂	38869,15	70,62	48586,45	71,01	1735,23	O ₂	699,55	1,61	999,24	1,78	31,23
H ₂ O	9971,58	18,12	8012,95	11,71	445,16	N ₂	38869,15	89,59	48586,45	86,59	1735,23
ВСЕГО:	55037,24	100,00	68426,42	100,00	2457,02	H ₂ O	162,40	0,37	130,50	0,23	7,25
						ИТОГО:	43389,02	100,00	56109,94	100,00	1937,01
Жидкая фаза											
						HNO ₃			5173,03	42,00	82,11
						H ₂ O			7143,45	58,00	396,86
						ИТОГО:			12316,48	100,00	478,97
						ВСЕГО:			68426,42		2415,98

170

Таблица 3.36

Материальный баланс процесса образования азотной кислоты в холодильниках-конденсаторах
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД					РАСХОД						
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
NO	42,59	1,17	57,05	1,26	1,90	Газовая фаза					
NO ₂	320,21	8,82	657,58	14,56	14,30	NO	103,30	3,61	138,34	3,74	4,61
O ₂	46,17	1,27	65,95	1,46	2,06	NO ₂	138,13	4,82	283,64	7,66	6,17
N ₂	2565,47	70,62	3206,71	71,01	114,53	O ₂	46,17	1,61	65,95	1,78	2,06
H ₂ O	658,11	18,12	528,85	11,71	29,38	N ₂	2565,36	89,59	3206,71	86,59	114,53
ВСЕГО:	3632,55	100,00	4516,14	100,00	162,17	H ₂ O	10,72	0,37	8,61	0,23	0,48
						ИТОГО:	2863,68	100,00	3703,25	100,00	127,85
Жидкая фаза											
						HNO ₃			341,42	42,00	5,42
						H ₂ O			471,47	58,00	26,19
						ИТОГО:			812,89	100,00	31,61
						ВСЕГО:			4516,14		159,46

Таблица 3.37

Материальный баланс холодильников-конденсаторов (в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NO	935,42	1,70	1252,80	1,83	41,76	Газовая фаза					
NO ₂	4561,76	8,27	9367,85	13,69	203,65						
O ₂	844,48	1,53	1206,37	1,76	37,70						
N ₂	38869,15	70,43	48586,45	71,01	1735,23						
H ₂ O	9971,58	18,07	8012,95	11,71	445,16						
ВСЕГО:	55182,39	100,00	68426,42	100,00	2463,50	ИТОГО:	43389,02	100,00	56109,94	100,00	1937,01
<i>Жидкая фаза</i>											
HNO ₃									5173,03	42,00	82,11
H ₂ O									7143,45	58,00	396,86
ИТОГО:									12316,48	100,00	478,97
ВСЕГО:									68426,42		2415,98

171

Таблица 3.38

Материальный баланс холодильников-конденсаторов (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
NO	61,74	1,70	82,68	1,83	2,76	Газовая фаза					
NO ₂	301,08	8,27	618,28	13,69	13,44						
O ₂	55,74	1,53	79,62	1,76	2,49						
N ₂	2565,47	70,43	3206,71	71,01	114,53						
H ₂ O	658,11	18,07	528,85	11,71	29,38						
ВСЕГО:	3642,14	100,00	4516,14	100,00	162,60	ИТОГО:	2863,68	100,00	3703,25	100,00	127,85
<i>Жидкая фаза</i>											
HNO ₃									341,42	42,00	5,42
H ₂ O									471,47	58,00	26,19
ИТОГО:									812,89	100,00	31,61
ВСЕГО:									4516,14		159,46

Тепловой расчет холодильников-конденсаторов

Приход тепла

В холодильники-конденсаторы тепло вносится окисляющимися газами, а также выделяется в результате протекания экзотермической реакции окисления NO в NO_2 , конденсации водяных паров, образования моногидрата азотной кислоты и его разбавления до 45 %.

1) Тепло, носимое окисляющимися газами в холодильники-конденсаторы, может быть определено, как

$$Q_{н.г}^{ex} = (c_{NO}^{ex} \cdot n_{NO}^{ex} + c_{NO_2}^{ex} \cdot n_{NO_2}^{ex} + c_{O_2}^{ex} \cdot n_{O_2}^{ex} + c_{N_2}^{ex} \cdot n_{N_2}^{ex} + c_{H_2O}^{ex} \cdot n_{H_2O}^{ex}) t_{н.г}^{ex},$$

где c_{NO}^{ex} , $c_{NO_2}^{ex}$, $c_{O_2}^{ex}$, $c_{N_2}^{ex}$, $c_{H_2O}^{ex}$ и n_{NO}^{ex} , $n_{NO_2}^{ex}$, $n_{O_2}^{ex}$, $n_{N_2}^{ex}$, $n_{H_2O}^{ex}$ – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O на входе в межтрубное пространство холодильников-конденсаторов соответственно (табл. 3.37); $t_{н.г}^{ex}$ – температура окисляющегося газа на входе в межтрубное пространство холодильников-конденсаторов, °С.

Теплоемкости компонентов окисляющегося газа на входе в холодильники-конденсаторы при температуре 155°С (согласно уравнениям (3.6) – (3.10)), Дж/(моль·К).

NO	NO_2	O_2	N_2	H_2O
30,660	42,976	30,853	29,708	34,764

$$Q_{н.г}^{ex} = (30,660 \cdot 41,76 + 42,976 \cdot 203,65 + 30,853 \cdot 37,70 + 29,708 \cdot 1735,23 + 34,764 \cdot 445,16) \cdot 155,$$

$$Q_{н.г}^{ex} = 12124307,26 \text{ кДж/ч} = 12124,31 \text{ МДж/ч}.$$

2) Тепло, выделяющееся в холодильниках-конденсаторах, при окислении NO до NO_2 кислородом по реакции (3.11).

$$Q_{x.p}^I = (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^k + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^k) - (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^h + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^h) \cdot 1000,$$

где $\Delta_f H^0(298)_{NO}$ и $\Delta_f H^0(298)_{NO_2}$ – изменение стандартной энтальпии при образовании NO и NO_2 , кДж/моль; n^h , n^k – начальные и конечные количества вещества, кмоль/ч.

Изменение стандартной энтальпии при образовании вещества [6].

Вещество	NO	NO_2
$\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль	91,26	34,19

$$Q_{x.p}^I = -[91,26 \cdot 28,81 + 34,19 \cdot 216,59 - 91,26 \cdot 41,76 - 34,19 \cdot 203,65] \cdot 1000;$$

$$Q_{x.p}^I = 739398,40 \text{ кДж/ч} = 739,40 \text{ МДж/ч}.$$

28,81 и 216,59 – количества NO и NO_2 в окисляющемся газе, образующемся при окислении NO в межтрубном пространстве холодильников-конденсаторов, кмоль/ч; 41,76 и 203,65 – количества NO и NO_2 в окисляющемся газе, поступающем в межтрубное пространство холодильников-конденсаторов, кмоль/ч (табл. 3.33).

3) Тепло, выделяющееся при конденсации водяных паров.

$$Q_{H_2O}^{кон.} = \Delta m_{H_2O} \cdot r,$$

где Δm_{H_2O} – масса сконденсировавшихся водяных паров, кг/ч; r – удельная теплота парообразования, кДж/кг.

$$r = i'' - i',$$

где i'' и i' – удельная энтальпия пара и воды соответственно, кДж/кг (приложение, табл. 2, 5).

$$Q_{H_2O}^{кон.} = 7882,45 (2770 - 698) = 16332436,40 \text{ кДж/ч} = 16332,44 \text{ МДж/ч},$$

где 2770 и 698 – удельная энтальпия насыщенного водяного пара и воды соответственно при общем давлении в системе 0,716 МПа, кДж/кг (приложение, табл. 2, 5).

4) Тепло, выделяющееся при образовании моногидрата азотной кислоты по реакции (3.21).

Изменение стандартной энтальпии при образовании вещества [6].

Вещество	NO	NO ₂	H ₂ O (ж.)	HNO ₃
$\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль	91,26	34,19	-285,83	-173,00

Тепловой эффект реакции (3.21) составляет:

$$\Delta_r H^0(298) = 2\Delta_f H^0(298)_{HNO_3} + \Delta_f H^0(298)_{NO} - 3\Delta_f H^0(298)_{NO_2} - \Delta_f H^0(298)_{H_2O} =$$

$$= 2 \cdot (-173,00) + (91,26) - 3 \cdot (34,19) - (-285,83) = -71,48 \text{ кДж/моль},$$

где $\Delta_f H^0(298)_{NO}$, $\Delta_f H^0(298)_{NO_2}$, $\Delta_f H^0(298)_{H_2O}$, $\Delta_f H^0(298)_{HNO_3}$ – изменение стандартной энтальпии при образовании NO, NO₂, H₂O, HNO₃ кДж/моль.

$$Q_{x.p}^2 = -[-71,48 \cdot 82,11 / 2] \cdot 1000 = 2934611,40 \text{ кДж/ч} = 2934,61 \text{ МДж/ч}.$$

82,11 – количество моногидрата азотной кислоты, образующегося в межтрубном пространстве холодильников-конденсаторов, кмоль/ч (табл. 3.35).

5) Тепло разбавления моногидрата азотной кислоты водой.

$$Q_{разб.} = -\Delta H_m \cdot n_{HNO_3} \text{ кДж/ч},$$

где $-\Delta H_m = 28150$ – интегральная теплота разбавления азотной кислоты водой при 25 °С, Дж/моль (приложение, табл. 6); $n_{HNO_3} = 82,11$ – количество моногидрата азотной кислоты, образующегося в межтрубном пространстве холодильников-конденсаторов, кмоль/ч (табл. 3.35).

$$Q_{разб.} = 28150 \cdot 82,11 = 2311396,50 \text{ кДж/ч} = 2311,40 \text{ МДж/ч}.$$

Общий приход тепла в холодильники-конденсаторы.

$$Q_{прих.} = Q_{н.г}^{ex} + Q_{x.p}^1 + Q_{H_2O}^{кон.} + Q_{x.p}^2 + Q_{разб.} =$$

$$= 12124,31 + 739,40 + 16332,44 + 2934,61 + 2311,40 = 34442,16 \text{ МДж/ч}.$$

Расход тепла

1) Тепло, уносимое нитрозными газами из холодильников-конденсаторов, может быть определено, как

$$Q_{н.г}^{был} = \left(c_{NO}^{был} \cdot n_{NO}^{был} + c_{NO_2}^{был} \cdot n_{NO_2}^{был} + c_{O_2}^{был} \cdot n_{O_2}^{был} + c_{N_2}^{был} \cdot n_{N_2}^{был} + c_{H_2O}^{был} \cdot n_{H_2O}^{был} \right) t_{н.г}^{был},$$

где $c_{NO}^{был}$, $c_{NO_2}^{был}$, $c_{O_2}^{был}$, $c_{N_2}^{был}$, $c_{H_2O}^{был}$ и $n_{NO}^{был}$, $n_{NO_2}^{был}$, $n_{O_2}^{был}$, $n_{N_2}^{был}$, $n_{H_2O}^{был}$ – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO, NO₂, O₂, N₂ и H₂O на выходе из меж-

трубного пространства холодильников-конденсаторов соответственно (табл. 3.37); $t_{н.2}^{6blx}$ – температура нитрозного газа на выходе из межтрубного пространства холодильников-конденсаторов, °С.

Теплоемкости компонентов нитрозного газа на выходе из холодильников-конденсаторов при температуре 30 °С (согласно уравнениям (3.6) – (3.10)), Дж/(моль·К).

<i>NO</i>	<i>NO₂</i>	<i>O₂</i>	<i>N₂</i>	<i>H₂O</i>
29,859	38,242	28,381	29,174	33,605

$$Q_{н.2}^{6blx} = (29,859 \cdot 69,84 + 38,242 \cdot 93,43 + 28,381 \cdot 31,23 + 29,174 \cdot 1735,23 + 33,605 \cdot 7,25) \cdot 30,$$

$$Q_{н.2}^{6blx} = 1722383,20 \text{ кДж/ч} = 1722,38 \text{ МДж/ч}.$$

2) Тепло, уносимое кислотой.

$$Q_{HNO_3}^{6blx} = c_{HNO_3}^{6blx} \cdot n_{HNO_3}^{6blx} \cdot t_{HNO_3}^{6blx},$$

где $c_{HNO_3}^{6blx}$ и $n_{HNO_3}^{6blx}$ – теплоемкость (Дж/(моль·К)) и количество (кмоль/ч) азотной кислоты на выходе из холодильников-конденсаторов (табл. 3.37); $t_{HNO_3}^{6blx}$ – температура азотной кислоты на выходе из холодильников-конденсаторов, °С.

Теплоемкость 42 % азотной кислоты при температуре 30 °С (согласно табл. 7 приложения) составляет 188,78 Дж/(моль·К).

$$Q_{HNO_3}^{6blx} = 188,78 \cdot 478,97 \cdot 30 = 2712598,70 \text{ кДж/ч} = 2712,60 \text{ МДж/ч}.$$

3) Теплопотери.

Примем, что потери тепла в окружающую среду составляют 3,00% от общего прихода тепла в холодильники-конденсаторы.

$$Q_{m-n} = Q_{прпх} \cdot 0,03 = 34442,16 \cdot 0,03 = 1033,26 \text{ МДж/ч}.$$

4) Тепло, отводимое охлаждающей водой из холодильников-конденсаторов.

$$Q_{m/o} = Q_{прпх} - (Q_{н.2}^{6blx} + Q_{HNO_3}^{6blx} + Q_{m-n}) = 34442,16 - (1722,38 + 2712,60 + 1033,26).$$

$$Q_{m/o} = 28973,92 \text{ МДж/ч}.$$

Расчет расхода оборотной воды для отвода тепла.

$$Q_{m/o} = c_{H_2O}^{6blx} \cdot t_{н.2}^{6blx} \cdot m_{H_2O} - c_{H_2O}^{6x} \cdot t_{н.2}^{6x} \cdot m_{H_2O},$$

где $c_{H_2O}^{6blx}$, $c_{H_2O}^{6x}$ – теплоемкость (кДж/(кг·К)) оборотной воды на выходе и входе в холодильники-конденсаторы соответственно; $t_{н.2}^{6blx}$, $t_{н.2}^{6x}$ – температура оборотной воды на выходе и входе в холодильники-конденсаторы соответственно, °С; m_{H_2O} – расход оборотной воды в холодильники-конденсаторы, кг/ч. Температура оборотной воды на входе в холодильники-конденсаторы составляет 32 °С, а на выходе 35 °С. Тогда

$$m_{H_2O} = \frac{Q_{m/o}}{c_{H_2O}^{6blx} \cdot t_{н.2}^{6blx} - c_{H_2O}^{6x} \cdot t_{н.2}^{6x}} = \frac{28973,92 \cdot 10^3}{(4,180 \cdot 35 - 4,181 \cdot 32) \cdot 1000} = 2316,43 \text{ т/ч}.$$

Результаты теплового расчета холодильников-конденсаторов заносим в табл. 3.39.

Таблица 3.39

Тепловой баланс холодильников-конденсаторов (в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД		РАСХОД	
Статьи прихода	МДж/ч	Статьи расхода	МДж/ч
			%
1) Тепло, вносимое нитрозными газами	12124,31	1) Тепло, уносимое нитрозными газами	1722,38
2) Теплота химической реакции окисления NO в NO ₂	739,40	2) Тепло, уносимое кислотой	2712,60
3) Тепло конденсации воды	16332,44	3) Теплотери	1033,26
4) Тепло образования моногидрата	2934,61	4) Тепло, отводимое охлаждающей водой	28973,92
5) Тепло разбавления моногидрата	2311,40	ВСЕГО:	34442,16
ВСЕГО:	34442,16		100,00

Таблица 3.40

Тепловой баланс холодильников-конденсаторов (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД		РАСХОД	
Статьи прихода	МДж/т	Статьи расхода	МДж/т
			%
1) Тепло, вносимое нитрозными газами	800,20	1) Тепло, уносимое нитрозными газами	113,68
2) Теплота химической реакции окисления NO в NO ₂	48,80	2) Тепло, уносимое кислотой	179,03
3) Тепло конденсации воды	1077,94	3) Теплотери	68,20
4) Тепло образования моногидрата	193,69	4) Тепло, отводимое охлаждающей водой	1912,28
5) Тепло разбавления моногидрата	152,56	ВСЕГО:	2273,19
ВСЕГО:	2273,19		100,00

3.7. Материальный и тепловой расчеты абсорбционной колонны

Для улучшения процесса доокисления оксида азота в диоксид предусмотрена подача добавочного воздуха в линию нитрозных газов перед абсорбционной колонной. Расчет расхода добавочного воздуха, вводимого в линию нитрозных газов, для поддержания концентрации кислорода в выхлопном газе после адсорбционной колонны равной 2,50 об. % выполнен ранее (табл. 3.5).

Исходные данные для расчета.

Высота свободного пространства между тарелками, м	до 1 тарелки	1
	от 1 до 3	1,2
	от 3 до 14	1
	от 14 до 37	0,75
	от 37 до 47	0,7
Диаметр колонны, м ²		3,2
Температура газа на выходе из колонны, °С		30
Температура процесса на тарелках колонны, °С		30
Температура кислоты на выходе из абсорбционной колонны, °С		30
Температура конденсата водяного пара, орошающего абсорбционную колонну		35
Давление газа на входе в колонну, МПа		0,716
Теплопотери, %		3,00

Расход нитрозного газа на входе в абсорбционную колонну:

NO (табл. 3.37)

$$1565,09 \text{ нм}^3/\text{ч}; \quad 2096,10 \text{ кг}/\text{ч}; \quad 69,87 \text{ кмоль}/\text{ч};$$

NO₂ (табл. 3.37)

$$2092,83 \text{ нм}^3/\text{ч}; \quad 4297,65 \text{ кг}/\text{ч}; \quad 93,43 \text{ кмоль}/\text{ч};$$

O₂ (табл. 3.5, 3.37)

$$699,55 + 2128,21 = 2827,76 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$999,24 + 3040,32 = 4039,56 \text{ кг}/\text{ч};$$

$$31,23 + 95,01 = 126,24 \text{ кмоль}/\text{ч};$$

N₂ (табл. 3.5, 3.37)

$$38869,15 + 8003,19 = 46872,34 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$48586,45 + 10004,12 = 58590,57 \text{ кг}/\text{ч};$$

$$1735,23 + 357,29 = 2092,52 \text{ кмоль}/\text{ч};$$

H₂O (табл. 3.5, 3.37)

$$162,40 + 238,54 = 400,94 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$130,50 + 191,70 = 322,20 \text{ кг}/\text{ч};$$

$$7,25 + 10,65 = 17,90 \text{ кмоль}/\text{ч}.$$

Результаты расчета расхода и состава нитрозного газа на входе в абсорбционную колонну заносим в табл. 3.41.

Таблица 3.41

Расход и состав нитрозного газа на входе в абсорбционную колонну

Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NO	1565,09	2,91	2096,10	3,02	69,87
NO ₂	2092,83	3,89	4297,65	6,20	93,43
O ₂	2827,76	5,26	4039,56	5,83	126,24
N ₂	46872,34	87,19	58590,57	84,49	2092,52
H ₂ O	400,94	0,75	322,20	0,46	17,90
ВСЕГО:	53758,96	100,00	69346,08	100,00	2399,96

Проектная производительность агрегата УКЛ-7 составляет 120 000 тонн в год (в пересчете на моногидрат HNO₃) или

$$120000,00 / 330 / 24 \cdot 1000,00 = 15151,52 \text{ кг/ч } 100,00 \% \text{ HNO}_3,$$

где 330 – количество рабочих дней в году.

При концентрации 58 мас. % производционная кислота содержит воды:

$$15151,52 \cdot 42,00 / 58,00 = 10971,79 \text{ кг/ч H}_2\text{O}.$$

Таким образом, из колонны отводится:

$$\text{HNO}_3 \text{ (моногидрат)} \quad 15151,52 \text{ кг/ч;}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 10971,79 \text{ кг/ч;}$$

$$\text{HNO}_3 \text{ (58,00 мас. \%)} \quad 26123,31 \text{ кг/ч.}$$

В абсорбционной колонне образуется моногидрата:

$$15151,52 - 5173,03 = 9978,49 \text{ кг/ч,}$$

где 9978,49 – масса моногидрата, образующегося в холодильниках-конденсаторах, кг/ч.

В нем содержится воды:

$$9978,49 \cdot 42,00 / 58,00 = 7225,80 \text{ кг/ч.}$$

Температура нитрозного газа на входе в абсорбционную колонну 30 °С. Константа равновесия реакции окисления оксида азота (II) при 30 °С согласно уравнению (3.13), составляет (для давления, выраженного в МПа [2-4]):

$$K_p = 10^{\left(-\frac{5749}{30+273} + 1,75 \lg(30+273) - 0,0005(30+273) + 1,8306\right)} = 1,12 \cdot 10^{-13}.$$

Определим равновесную степень окисления NO при $t=30$ °С и $P_{\text{общ.}}=0,716$ МПа для следующего состава газа (табл. 3.41.): 2,91 об. % NO; 3,89 об. % NO₂; 5,26 об. % O₂; 87,19 об. % N₂; 0,75 об. % H₂O. Тогда:

$$2a = 0,0291 \text{ мол. доли; } a = 0,01455 \text{ мол. доли; } b = 0,0526 \text{ мол. доли.}$$

Подставляя в уравнение (3.14.) значения a , b , $P_{\text{общ.}}$, K_p и решая его относительно x_p , получаем значение равновесной степени окисления NO.

$$1,12 \cdot 10^{-13} = \frac{(1-x_p)^2 (0,01455 - 0,0526 x_p)}{x_p^2 (1 - 0,01455 x_p)} 0,716.$$

Из этого уравнения определяем $x_p = 0,94$ д.е.

Секундный расход газа в рабочих условиях:

$$V_{сек} = \frac{53758,96 (30 + 273) 0,1013}{3600 \cdot 273 \cdot 0,716} = 2,3 \text{ м}^3/\text{с},$$

где 53758,96– расход нитрозного газа на входе в абсорбционную колонну, $\text{нм}^3/\text{ч}$; 30– средняя температура нитрозного газа в абсорбционной колонне, $^{\circ}\text{C}$; 0,716– рабочее давление нитрозного газа в абсорбционной колонне, МПа.

Свободный объем между входом газа и первой тарелкой:

$$V_{св} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} l_{0-1} = \frac{3,14 \cdot 3,2^2}{4} 1,0 = 8,04 \text{ м}^3,$$

где l_{0-1} – высота свободного пространства между входом газа и первой тарелкой абсорбционной колонны, м; d – диаметр колонны, м^2 .

Время пребывания нитрозного газа в окислительном объеме между входом газа и первой тарелкой абсорбционной колонны:

$$\tau = \frac{V_{св}}{V_{сек}} = \frac{8,04}{2,3} = 3,5 \text{ с}.$$

Константа скорости реакции окисления NO в NO_2 k при 30°C составляет $4170,93 \text{ МПа}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (табл. 3.9, рис. 3.1). Подставляя значения k ($\text{МПа}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), $a = 0,01455$ мол. доли, P (МПа), τ (с), $b = 0,0526$ мол. доли, $\gamma = b/a = 0,0526 / 0,01455 = 3,62$ д.е. в уравнение (3.20), получаем:

$$4170,93 \cdot 0,01455^2 \cdot 0,716^2 \cdot 3,5 = \frac{\alpha}{(3,62 - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(3,62 - 1)^2} \ln \frac{3,62(1 - \alpha)}{(3,62 - \alpha)}$$

Из этого уравнения определяем $\alpha = 0,83$ д.е.

Степень приближения к равновесию реакции (3.11) составляет:

$$\frac{83}{94} 100,00 = 88 \%$$

Определение степени окисления NO в NO_2 кислородом с использованием номограммы Каржавина (рис. 3.2).

$$k \cdot a^2 \cdot P_{общ}^2 \cdot \tau = 4170,93 \cdot 0,01455^2 \cdot 0,716^2 \cdot 3,5 = 1,591.$$

$$\gamma = b/a = 0,0526 / 0,01455 = 3,62.$$

По рис. 3.2 определяем, что $\alpha \approx 0,83$ д.е.

По реакции (3.11) окисляется NO :

$$2096,10 \cdot 0,83 = 1739,76 \text{ кг/ч}.$$

Остается NO :

$$2096,10 - 1739,76 = 356,34 \text{ кг/ч};$$

$$356,34 / 30 = 11,88 \text{ кмоль/ч};$$

$$11,88 \cdot 22,4 = 266,11 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 30– молярная масса NO , г/моль.

В результате окисления NO по реакции (3.11) образуется NO_2 :

$$1739,76 \cdot 2 \cdot 46 / 2 / 30 = 2667,63 \text{ кг/ч}.$$

На выходе из окислительного объема нитрозный газ содержит NO_2 :

$$4297,65 + 2667,63 = 6965,28 \text{ кг/ч};$$

$$6965,28 / 46 = 151,42 \text{ кмоль/ч};$$

$$151,42 \cdot 22,4 = 3391,81 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 46– молярная масса NO_2 , г/моль.

По реакции (3.11) расходуется кислорода:

$$1739,76 \cdot 32 / 2 / 30 = 927,87 \text{ кг/ч}.$$

Остается кислорода:

$$4039,56 - 927,87 = 3111,69 \text{ кг/ч};$$

$$3111,69 / 32 = 97,24 \text{ кмоль/ч};$$

$$97,24 \cdot 22,4 = 2178,18 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 32– молярная масса O_2 , г/моль.

Тогда расход газа на входе под первую тарелку абсорбционной колонны составит:

$$266,11 + 3391,81 + 2178,18 + 46872,34 + 400,94 = 53109,38 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$356,34 + 6965,28 + 3111,69 + 58590,57 + 322,20 = 69346,08 \text{ кг/ч};$$

$$11,88 + 151,42 + 97,24 + 2092,52 + 17,90 = 2370,96 \text{ кмоль/ч}.$$

Состав нитрозного газа на входе под первую тарелку абсорбционной колонны.

Компонент	об. %	мас. %
NO	$\frac{266,11}{53109,38} 100,00 = 0,50$	$\frac{356,34}{69346,08} 100,00 = 0,51$
NO_2	$\frac{3391,81}{53109,38} 100,00 = 6,39$	$\frac{6965,28}{69346,08} 100,00 = 10,04$
O_2	$\frac{2178,18}{53109,38} 100,00 = 4,10$	$\frac{3111,69}{69346,08} 100,00 = 4,49$
N_2	$\frac{46872,45}{53109,38} 100,00 = 88,26$	$\frac{58590,57}{69346,08} 100,00 = 84,50$
H_2O	$\frac{400,94}{53109,38} 100,00 = 0,75$	$\frac{300,20}{69346,08} 100,00 = 0,46$
ВСЕГО:	100,00	100,00

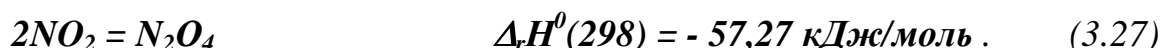
Результаты расчетов заносим в табл. 3.42.

Из кубовой части нитрозный газ поступает под первую тарелку абсорбционной колонны, где, проходя отверстия, барботирует через слой кислоты на тарелке и создает пену с большой поверхностью раздела фаз.

Ниже приведен метод вычисления равновесного состава оксидов азота над азотной кислотой, основанный на следующих уравнениях реакций:



и



В технологических расчетах необходимо учитывать, что NO_2 в нитрозном газе находится в равновесии с N_2O_4 (реакция 3.27), причем время установления равновесия незначительно и при 25°C и атмосферном давлении составляет 10^{-4}

с. Поэтому принято, что NO_2 означает смесь NO_2 и N_2O_4 в количестве, определяемом уравнением равновесия.

Равновесие реакции (3.26) изучалось многими исследователями. Обычно для удобства константу равновесия этой реакции, выраженную следующим образом:

$$K_p = \frac{P_{NO} \cdot P_{HNO_3}^2}{P_{NO_2}^3 \cdot P_{H_2O}}, \quad (3.28)$$

рассматривают как произведение двух частных констант [1-4]:

$$K_p = K_{p1} \cdot K_{p2}. \quad (3.29)$$

При этом

$$K_{p1} = \frac{P_{NO}}{P_{NO_2}^3}; \quad (3.30)$$

$$K_{p2} = \frac{P_{HNO_3}^2}{P_{H_2O}}. \quad (3.31)$$

Примечательно, что константа K зависит обычно только от температуры, а частные константы и от концентрации кислоты, что особенно важно для величины K_{p1} , которая практически определяет предельную концентрацию азотной кислоты. Частные константы для широкого интервала температур и концентраций кислоты определяли экспериментально по парциальному давлению паров над раствором азотной кислоты определенной концентрации. Для расчета частной константы равновесия K_{p1} предложено несколько зависимостей [1-4]. В наиболее важном для практики диапазоне концентраций кислоты от 0 до 62 мас. % HNO_3 , парциальных давлений оксидов азота от $0,39 \cdot 10^4$ до $9,16 \cdot 10^4$ Па, степени окисления оксида азота от 6 до 95% и температур от 20 до 70 °С Терещенко с сотр. была предложена зависимость (для давления в МПа) [1-4]:

$$\lg K_{p1} = 2,188 \cdot 10^7 \cdot T^{-2,58} - 4,571 \cdot 10^2 \cdot T^{-1,424} \cdot C_{HNO_3} + 2,017, \quad (3.32)$$

где T – температура процесса, К, C_{HNO_3} – концентрация азотной кислоты, мас. %

Процесс полимеризации оксида азота (IV) (уравнение 3.27) характеризуется константой равновесия, выражаемой через парциальные давления компонентов [1-4]:

$$K_{p3} = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}. \quad (3.33)$$

Константа равновесия реакции (3.27) с большой точностью может быть вычислена по формуле (для давления в МПа) [1-4]:

$$\lg K_{p3} = -\frac{2692}{T} + 1,75 \lg T + 0,00483 T - 7,144 \cdot 10^{-6} T^2 + 4,0704, \quad (3.34)$$

где T – температура процесса, К.

Из уравнений (3.30) и (3.31) можно выразить равновесные парциальные давления NO и N_2O_4 :

$$P_{NO} = K_{p1} \cdot P_{NO_2}^3; \quad (3.35)$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{P_{NO_2}^2}{K_{p3}}. \quad (3.36)$$

Введем обозначения. a , b , c – начальные парциальные давления NO , NO_2 и N_2O_4 соответственно, МПа; x – равновесное парциальное давление NO_2 , МПа.

Компонент	Парциальные давления компонентов, МПа	
	до поглощения	после поглощения
NO	a	$K_{p1} \cdot x^3$
NO_2	b	x
N_2O_4	c	$\frac{x^2}{K_{p3}}$

Согласно уравнению реакции поглощения оксида азота (IV) (3.26), количество образующегося NO в 3 раза меньше количества поглощенного NO_2 . Рассматривая молекулу N_2O_4 как $2NO_2$, получим:

$$3 (K_{p1} \cdot x^3 - a) = (b + 2 \cdot c) - \left(x + 2 \frac{x^2}{K_{p3}} \right), \quad (3.37)$$

где $3 (K_{p1} \cdot x^3 - a)$ – увеличение парциального давления NO согласно уравнению реакции поглощения оксида азота (IV) (3.26.), МПа;

$b + 2 \cdot c$ – суммарное парциальное давление NO_2 и N_2O_4 (в пересчете на NO_2) до поглощения, МПа;

$x + 2 \frac{x^2}{K_{p3}}$ – суммарное парциальное давление NO_2 и N_2O_4 (в пересчете на NO_2)

после поглощения, МПа;

$(b + 2 \cdot c) - \left(x + 2 \frac{x^2}{K_{p3}} \right)$ – уменьшение суммарного парциального давления NO_2 и

N_2O_4 (в пересчете на NO_2) в результате протекания процесса абсорбции, МПа;

Тогда уравнение (3.37) можно преобразовать в виде:

$$3 K_{p1} \cdot x^3 + 2 \frac{x^2}{K_{p3}} + x = 3 a + b + 2 c. \quad (3.38)$$

Отсюда равновесная степень поглощения оксидов азота (NO_2 и $2N_2O_4$) составит, %:

$$z = \frac{(b + 2 \cdot c) - \left(x + 2 \frac{x^2}{K_{p3}} \right)}{b + 2 \cdot c} 100,00. \quad (3.39)$$

Равновесная степень превращения NO_2 в азотную кислоту согласно уравнению реакции поглощения оксида азота (IV) (3.26), %:

$$y = \frac{2}{3} z. \quad (3.40)$$

На практике равновесную степень превращения оксидов азота в азотную кислоту иногда рассчитывают по разности парциальных давлений всех оксидов азота в начальном и конечном газе:

$$P_{нач.} = a + b + 2c; \quad (3.41.)$$

$$P_{кон.} = K_{p1} \cdot x^3 + 2 \frac{x^2}{K_{p3}} + x. \quad (3.42.)$$

Равновесная степень превращения всех оксидов азота, превращенных в азотную кислоту:

$$z = \frac{P_{нач} - P_{кон}}{P_{нач}} 100,00. \quad (3.43.)$$

Количество поглощенных нитрозных газов пропорционально уменьшению парциального давления оксидов азота. Уменьшение парциального давления оксидов азота вследствие превращения их в азотную кислоту можно определить по уравнению:

$$R = C \cdot (P_{нач} - P_{кон}). \quad (3.44)$$

При установившемся равновесии коэффициент $C = 1$. Если равновесие не достигается, коэффициент C будет характеризовать степень его достижения или в случае поглощения нитрозных газов в абсорбционных колоннах тарельчатого типа коэффициент полезного действия тарелок, который может быть определен по уравнению [1-4]:

$$C = \frac{A \cdot P^{0,15} \cdot C_{NO_x}^{0,1} \cdot \alpha^{0,4} \cdot H^{0,15} \cdot C_{HNO_3}^{0,1}}{W^{0,26} \cdot d^{0,15} \cdot S^{0,13} \cdot T^{0,87}}, \quad (3.45)$$

где P – давление газа, МПа; C_{NO_x} – содержание оксидов азота в нитрозном газе, об. %; α – степень окисления NO , доли единицы; H – высота перелива жидкости на тарелке, м; C_{HNO_3} – концентрация HNO_3 , мас. %; W – скорость газа в полном сечении, м/с; d – диаметр отверстий ситчатой тарелки, м; S – площадь свободного сечения ситчатой тарелки, доли единицы; T – температура кислоты, К; A – коэффициент, учитывающий изменение содержания оксидов азота (при содержании оксидов азота больше 1,3 об. % коэффициент A сохраняется постоянным и равным 12,369, при снижении содержания примерно до 0,25 об. % значение коэффициента изменяется по прямолинейному закону от 12,369 до 15,585).

Тогда количество оксидов азота, превращенных в азотную кислоту, составит:

$$f = \frac{R}{P_{нач.}} Q, \quad (3.46)$$

где Q – общее количество оксидов азота, содержащихся в газе, nm^3 .

В соответствии с уравнением реакции (3.26) на получение азотной кислоты расходуется количество диоксида азота, равное $1,5 f$, регенерируется количество оксида азота, равное $0,5 f$, расходуется воды на реакцию тоже $0,5 f$.

Парциальные давления оксидов азота перед абсорбцией при общем давлении в системе $0,716$ МПа составляют:

$$a = 0,005 \cdot 0,716 = 0,0036 \text{ МПа};$$

$$b = 0,0639 \cdot 0,716 = 0,0458 \text{ МПа}.$$

Суммарное начальное парциальное давление оксидов азота:

$$P_{нач} = 0,0036 + 0,0458 = 0,0494 \text{ МПа}.$$

Согласно уравнениям (3.32) и (3.34) при 30°C и концентрации кислоты 58 мас. % величины K_{p1} и K_{p3} составляют:

$$K_{p1} = 10^{2,188 \cdot 10^7 \cdot (30+273)^{-2,58} - 4,571 \cdot 10^2 \cdot (30+273)^{-1,424} \cdot 58 + 2,017} = 841,40 ;$$

$$K_{p3} = 10^{\frac{2692}{(30+273)} + 1,75 \cdot \lg(30+273) + 0,00483 \cdot (30+273) - 7,144 \cdot 10^{-6} \cdot (30+273)^2 + 4,0704} = 2,17.$$

Тогда, подставляя значения K_{p1} и K_{p3} в уравнение (3.38), получаем:

$$3 \cdot 841,40 x^3 + 2 \frac{x^2}{2,17} + x = 3 \cdot 0,0036 + 0,0458.$$

Решая это уравнение относительно x , находим, что равновесное парциальное давление диоксида азота составляет: $x = 0,0235$ МПа.

Суммарное парциальное давление оксидов азота после абсорбции:

$$P_{кон} = K_{p1} \cdot x^3 + 2 \frac{x^2}{K_{p3}} + x = 841,40 \cdot 0,0235^3 + 2 \frac{0,0235^2}{2,17} + 0,0235 = 0,0349 \text{ МПа}.$$

Уменьшение парциального давления оксидов азота

$$\Delta P_{теор} = P_{нач} - P_{кон} = 0,0494 - 0,0349 = 0,0145 \text{ МПа}.$$

Практическое уменьшение парциального давления оксидов азота должно быть рассчитано с учетом коэффициента C , характеризующего степень достижения равновесия между газом и кислотой (уравнение 3.45).

$$C = \frac{12,369 \cdot 0,716^{0,15} (0,50 + 6,39)^{0,1} \left(\frac{6,39}{0,50 + 6,39} \right)^{0,4} 0,150^{0,15} \cdot 58,00^{0,1}}{\left(\frac{\left(\frac{53109,38}{3600} \right)}{\left(\frac{3,14 \cdot 3,2^2}{4} \right)} \right)^{0,26} 0,002^{0,15} \cdot 0,05^{0,13} (30 + 273)^{0,87}} = 0,347.$$

Тогда с учетом КПД тарелки практическое уменьшение парциального давления оксидов азота:

$$R = \Delta P_{практич} = 0,0145 \cdot 0,347 = 0,005 \text{ МПа}.$$

Согласно уравнению (3.46) количество оксидов азота, превращенных в азотную кислоту, составляет:

$$f = \frac{0,005}{0,0494} (266,11 + 3391,81) = 370,23 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

В соответствии с уравнением реакции (3.26) на получение азотной кислоты расходуется:

NO_2

$$\begin{aligned} 1,5 \cdot 370,23 &= 555,35 \text{ нм}^3/\text{ч}; \\ 555,35 / 22,4 &= 24,79 \text{ кмоль}/\text{ч}; \\ 24,79 \cdot 46 &= 1140,34 \text{ кг}/\text{ч}; \end{aligned}$$

H_2O

$$\begin{aligned} 1140,34 \cdot 18 / 3 / 46 &= 148,74 \text{ кг}/\text{ч}; \\ 148,74 / 18 &= 8,26 \text{ кмоль}/\text{ч}; \end{aligned}$$

образуется:

HNO_3

$$\begin{aligned} 1140,34 \cdot 2 \cdot 63 / 3 / 46 &= 1041,18 \text{ кг}/\text{ч}; \\ 1041,18 / 63 &= 16,53 \text{ кмоль}/\text{ч}; \end{aligned}$$

NO

$$\begin{aligned} 1140,34 \cdot 30 / 3 / 46 &= 247,90 \text{ кг}/\text{ч}; \\ 247,90 / 30 &= 8,26 \text{ кмоль}/\text{ч}; \\ 8,26 \cdot 22,4 &= 185,02 \text{ нм}^3/\text{ч}, \end{aligned}$$

где 30; 46; 63 и 18— молярные массы NO , NO_2 , HNO_3 и H_2O , г/моль.

На выходе с нижней тарелки абсорбционной колонны нитрозный газ содержит:

NO

$$\begin{aligned} 356,34 - 247,90 &= 604,24 \text{ кг}/\text{ч}; \\ 604,24 / 30 &= 20,14 \text{ кмоль}/\text{ч}; \\ 20,14 \cdot 22,4 &= 451,14 \text{ нм}^3/\text{ч}; \end{aligned}$$

NO_2

$$\begin{aligned} 6965,28 - 1140,34 &= 5824,94 \text{ кг}/\text{ч}; \\ 5824,94 / 46 &= 126,63 \text{ кмоль}/\text{ч}; \\ 126,63 \cdot 22,4 &= 2836,51 \text{ нм}^3/\text{ч}. \end{aligned}$$

Содержание паров воды в нитрозном газе на выходе с нижней тарелки абсорбционной колонны:

$$\alpha_{H_2O}^{abc} = \frac{P_{H_2O}}{P_{abc}},$$

где P_{H_2O} — давление паров воды над азотной кислотой на нижней тарелке абсорбционной колонны, Па; P_{abc} — давление газа на входе в абсорбционную колонну, Па. Давление паров воды над 58 % азотной кислотой при 30 °С составляет 1810,6 Па (приложение, табл. 4).

$$\alpha_{H_2O}^{abc} = \frac{1810,6}{0,716 \cdot 10^6} 100,00 = 0,25 \text{ об. \%}.$$

Тогда в нитрозном газе, выходящем с нижней тарелки абсорбционной колонны, содержится водяных паров:

$$\begin{aligned} (451,14 + 2836,51 + 2178,18 + 46872,34) \cdot 0,25 / (100,00 - 0,25) &= 113,17 \text{ нм}^3/\text{ч}; \\ 113,17 / 22,4 &= 5,06 \text{ кмоль}/\text{ч}; \end{aligned}$$

$$5,86 \cdot 32 = 105,48 \text{ кг/ч},$$

где 451,14; 2836,51; 2178,18 и 46872,34– расход NO , NO_2 , O_2 и N_2 в нитрозном газе, выходящем с нижней тарелки абсорбционной колонны, $нм^3/ч$; 32– молярная масса O_2 , г/моль.

Конденсируется водяных паров:

$$322,20 - 105,48 = 216,72 \text{ кг/ч}.$$

Таким образом, на нижнюю тарелку с предыдущей поступает моногидрата азотной кислоты, образующегося в абсорбционной колонне:

$$15151,52 - 1041,18 = 14110,34 \text{ кг/ч};$$

$$14110,34 / 63 = 223,97 \text{ кмоль/ч},$$

где 15151,52– производительность агрегата по моногидрату азотной кислоты, кг/ч; 1041,18– масса кислоты, образующейся на нижней тарелке абсорбционной колонны, кг/ч.

В нем содержится воды:

$$10971,79 + 148,74 - 216,72 = 10903,81 \text{ кг/ч};$$

$$10903,81 / 18 = 605,77 \text{ кмоль/ч},$$

где 10971,79– масса воды, содержащейся в продукционной кислоте, кг/ч; 148,74– масса воды, расходуемой на образование моногидрата азотной кислоты по уравнению реакции (3.26) на нижней тарелке абсорбционной колонны, кг/ч; 216,72– масса сконденсировавшихся на нижней тарелке водяных паров, кг/ч.

Концентрация кислоты на второй тарелке:

$$\frac{14110,34}{14110,34 + 10903,81} 100,00 = 56,41 \text{ мас. \%}.$$

Результаты расчетов заносим в табл. 3.44.

Расчет последующих тарелок абсорбционной колонны выполняется аналогично представленному выше. При составлении материального расчета для каждой тарелки определяется:

- 1) степень гомогенного окисления NO в NO_2 в свободном пространстве между тарелками;
- 2) количество оксидов азота, превращенных в азотную кислоту с учетом КПД ситчатых тарелок;
- 3) количество образовавшегося моногидрата азотной кислоты;
- 4) концентрация азотной кислоты, поступающей на тарелку.

В результате материального расчета определяется число тарелок абсорбционной колонны, необходимое для достижения заданной производительности агрегата. При этом следует учитывать, что тарелка, на которой концентрация азотной кислоты будет равна концентрации конденсата, образовавшегося в холодильниках-конденсаторах, и будет той, куда следует вводить этот конденсат.

Общий материальный баланс абсорбционной колонны представлен в табл. 3.46, 3.47.

Результаты расчета материального баланса абсорбционной колонны по тарелкам.

<i>Номер тарелки</i>	<i>Концентрация кислоты на тарелке, мас. %</i>	<i>Суммарная концентрация оксидов азота в газе, об. %</i>	<i>Масса кислоты, образовавшейся на тарелке, кг/ч</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0	58,00	6,80	
1	56,41	6,27	1041,18
2	51,58	5,56	1142,82
3	47,39	4,88	1050,84
4	42,95	4,22	994,14
5	38,46	3,63	899,22
6	34,11	3,12	766,50
7	30,10	2,68	636,30
8	26,56	2,31	520,38
9	23,43	1,95	427,98
10	20,69	1,68	358,26
11	18,30	1,44	289,80
12	16,21	1,26	244,02
13	14,33	1,12	211,26
14	12,72	0,99	174,72
15	11,28	0,88	152,88
16	10,06	0,79	124,32
17	8,98	0,72	109,20
18	8,01	0,64	91,98
19	7,13	0,59	78,54
20	6,33	0,53	67,74
21	5,61	0,49	60,83
22	4,95	0,45	55,28
23	4,35	0,41	50,61
24	3,81	0,37	45,80
25	3,33	0,35	41,44
26	2,90	0,32	37,33
27	2,52	0,30	33,29
28	2,18	0,27	29,98
29	1,87	0,25	26,74
30	1,59	0,23	24,28
31	1,34	0,21	21,53
32	1,12	0,20	19,45
33	0,93	0,19	17,06
34	0,77	0,18	15,08
35	0,63	0,17	13,69
36	0,51	0,16	12,33
37	0,40	0,15	11,20
38	0,31	0,14	10,15

1	2	3	4
39	0,24	0,13	9,40
40	0,18	0,125	8,97
41	0,13	0,120	8,61
42	0,09	0,116	8,02
43	0,06	0,113	7,68
44	0,04	0,112	7,35
45	0,02	0,111	7,02
46	0,01	0,110	6,68
47	0,00	0,110	6,61
ВСЕГО:			9978,49

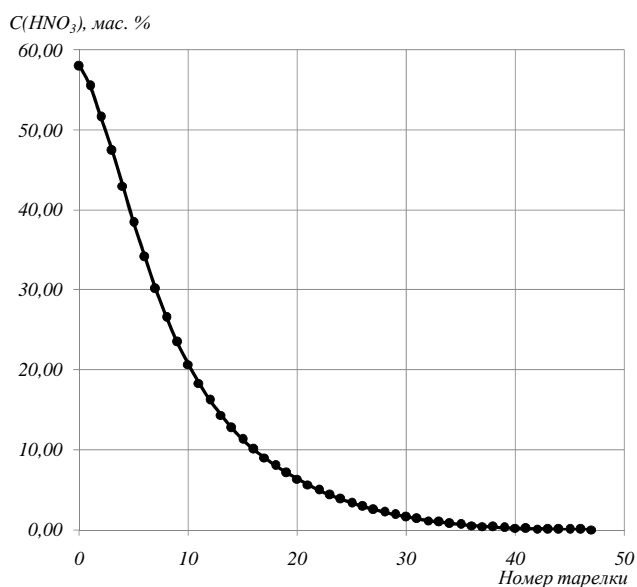


Рис. 3.5. Изменение концентрации азотной кислоты ($C(HNO_3)$, мас. %) по высоте колонны

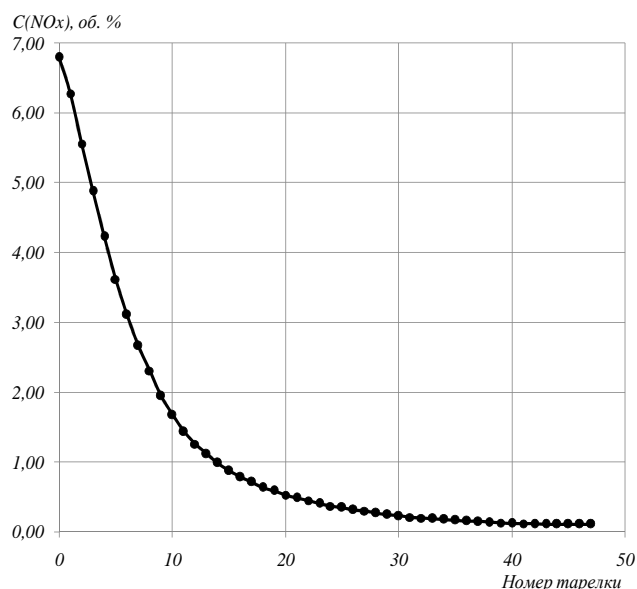


Рис. 3.6. Изменение суммарной концентрации оксидов азота в нитроном газе ($C(NO_x)$, об. %) по высоте абсорбционной колонны

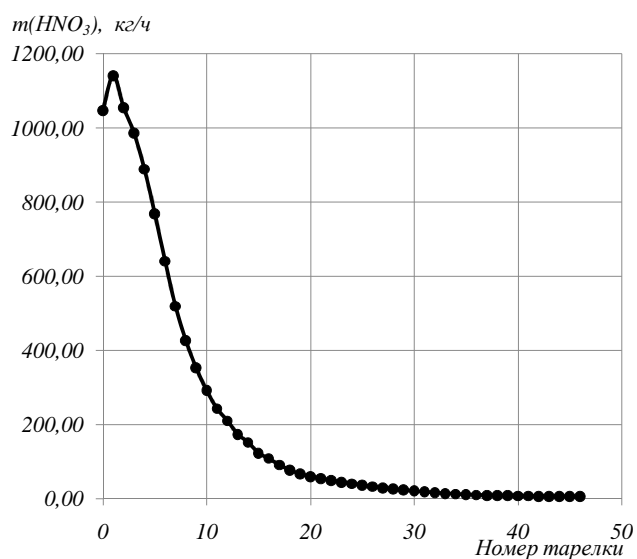


Рис. 3.7. Изменение массы кислоты, образующейся на тарелке, ($m(HNO_3)$, кг/ч) по высоте абсорбционной колонны

Таблица 3.42

Материальный баланс процесса окисления NO в кубовой части абсорбционной колонны
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД					РАСХОД						
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NO	1565,09	2,91	2096,10	3,02	69,87	NO	266,11	0,50	356,34	0,51	11,88
NO ₂	2092,83	3,89	4297,65	6,20	93,43	NO ₂	3391,81	6,39	6965,28	10,04	151,42
O ₂	2827,76	5,26	4039,56	5,83	126,24	O ₂	2178,18	4,10	3111,69	4,49	97,24
N ₂	46872,34	87,19	58590,57	84,49	2092,52	N ₂	46872,34	88,26	58590,57	84,50	2092,52
H ₂ O	400,94	0,75	322,20	0,46	17,90	H ₂ O	400,94	0,75	322,20	0,46	17,90
ВСЕГО:	53758,96	100,00	69346,08	100,00	2399,96	ВСЕГО:	53109,38	100,00	69346,08	100,00	2370,96

Таблица 3.43

Материальный баланс процесса окисления NO в кубовой части абсорбционной колонны
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД					РАСХОД						
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
NO	103,30	2,91	138,34	3,02	4,61	NO	17,56	0,50	23,52	0,51	0,78
NO ₂	138,13	3,89	283,64	6,20	6,17	NO ₂	223,86	6,39	459,71	10,04	9,99
O ₂	186,63	5,26	266,61	5,83	8,33	O ₂	143,76	4,10	205,36	4,49	6,42
N ₂	3093,57	87,19	3866,98	84,49	138,11	N ₂	3093,57	88,26	3866,98	84,50	138,11
H ₂ O	26,46	0,75	21,27	0,46	1,18	H ₂ O	26,46	0,75	21,27	0,46	1,18
ВСЕГО:	3548,09	100,00	4576,84	100,00	158,40	ВСЕГО:	3505,21	100,00	4576,84	100,00	156,48

Таблица 3.44

Материальный баланс процесса образования азотной кислоты на нижней тарелке абсорбционной колонны
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
<i>Нитрозный газ, в т.ч.</i>											
NO	266,11	0,50	356,34	0,51	11,88	NO	451,14	0,86	604,24	0,89	20,14
NO ₂	3391,81	6,39	6965,28	10,04	151,42	NO ₂	2836,51	5,41	5824,94	8,54	126,63
O ₂	2178,18	4,10	3111,69	4,49	97,24	O ₂	2178,18	4,15	3111,69	4,56	97,24
N ₂	46872,34	88,26	58590,57	84,50	2092,52	N ₂	46872,34	89,33	58590,57	85,86	2092,52
H ₂ O	400,94	0,75	322,20	0,46	17,90	H ₂ O	131,17	0,25	105,48	0,15	5,86
ИТОГО:	53109,38	100,00	69346,08	100,00	2370,96	ИТОГО:	52469,34	100,00	68236,92	100,00	2342,39
<i>Азотная кислота, в т.ч.</i>											
HNO ₃			14110,34	56,41	223,97	HNO ₃			15151,52	58,00	240,50
H ₂ O			10903,81	43,59	605,77	H ₂ O			10971,79	42,00	609,54
ИТОГО:			25014,15	100,00	829,74	ИТОГО:			26123,31	100,00	850,04
ВСЕГО:			94360,23		3200,70	ВСЕГО:			94360,23		3192,43

Таблица 3.45

Материальный баланс процесса образования азотной кислоты на нижней тарелке абсорбционной колонны
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
<i>Нитрозный газ, в т.ч.</i>											
NO	17,56	0,50	23,52	0,51	0,78	NO	29,78	0,86	39,88	0,89	1,33
NO ₂	223,86	6,39	459,71	10,04	9,99	NO ₂	187,21	5,41	384,45	8,54	8,36
O ₂	143,76	4,10	205,36	4,49	6,42	O ₂	143,76	4,15	205,37	4,56	6,42
N ₂	3093,57	88,26	3866,98	84,50	138,11	N ₂	3093,58	89,33	3866,98	85,86	138,11
H ₂ O	26,46	0,75	21,27	0,46	1,18	H ₂ O	8,66	0,25	6,96	0,15	0,39
ИТОГО:	3505,21	100,00	4576,84	100,00	156,48	ИТОГО:	3462,98	100,00	4503,64	100,00	154,60
<i>Азотная кислота, в т.ч.</i>											
HNO ₃			931,28	56,41	14,78	HNO ₃			1000,00	58,00	15,87
H ₂ O			719,65	43,59	39,98	H ₂ O			724,14	42,00	40,23
ИТОГО:			1650,93	100,00	54,76	ИТОГО:			1724,14	100,00	56,10
ВСЕГО:			6227,78		211,25	ВСЕГО:			6227,78		210,70

Таблица 3.46

Материальный баланс абсорбционной колонны (в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД						РАСХОД					
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
<i>Нитрозный газ, в т.ч.</i>						<i>Хвостовой газ, в т.ч.</i>					
NO	1565,09	3,61	2096,10	3,74	69,87	NO	53,37	0,11	71,40	0,12	2,38
NO ₂	2092,83	4,82	4297,65	7,66	93,43	O ₂	1213,05	2,50	1732,80	2,85	54,15
O ₂	699,55	1,61	999,24	1,78	31,23	N ₂	46872,34	96,60	58590,56	96,52	2092,52
N ₂	38869,15	89,59	48586,45	86,59	1735,23	H ₂ O	383,32	0,79	307,98	0,51	17,11
H ₂ O	162,40	0,37	130,50	0,23	7,25	ИТОГО:	48522,08	100,00	60702,74	100,00	2166,16
ИТОГО:	43389,02	100,00	56109,94	100,00	1937,01	<i>Азотная кислота, в т.ч.</i>					
<i>Добавочный воздух, в т.ч.</i>											
O ₂	2128,21	20,52	3040,32	22,97	95,01	HNO ₃			15151,52	58,00	240,50
N ₂	8003,19	77,18	10004,12	75,58	357,29	H ₂ O			10971,79	42,00	609,54
H ₂ O	238,54	2,30	191,70	1,45	10,65	ИТОГО:			26123,31	100,00	850,04
ИТОГО:	10369,94	100,00	13236,14	100,00	462,95	ВСЕГО:			86826,05		3016,20
<i>Азотная кислота из холодильников-конденсаторов, в т.ч.</i>											
HNO ₃			5173,03	42,00	82,11						
H ₂ O			7143,45	58,00	396,86						
ИТОГО:			12316,48	100,00	478,97						
<i>Конденсат водяного пара</i>											
H ₂ O			5163,49		286,86						
ВСЕГО:			86826,05		2223,87						

Таблица 3.47

Материальный баланс абсорбционной колонны (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД						РАСХОД					
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
<i>Нитрозный газ, в т.ч.</i>						<i>Хвостовой газ, в т.ч.</i>					
NO	103,30	3,61	138,34	3,74	4,61	NO	3,52	0,11	4,71	0,12	0,16
NO ₂	138,13	4,82	283,64	7,66	6,17	O ₂	80,06	2,50	114,36	2,85	3,57
O ₂	46,17	1,61	65,95	1,78	2,06	N ₂	3093,57	96,60	3866,98	96,52	138,11
N ₂	2565,36	89,59	3206,71	86,59	114,53	H ₂ O	25,30	0,79	20,33	0,51	1,13
H ₂ O	10,72	0,37	8,61	0,23	0,48	ИТОГО:	3202,45	100,00	4006,38	100,00	142,97
ИТОГО:	2863,68	100,00	3703,25	100,00	127,85	<i>Азотная кислота, в т.ч.</i>					
<i>Добавочный воздух, в т.ч.</i>											
O ₂	140,46	20,52	200,66	22,97	6,27	HNO ₃			1000,00	58,00	15,87
N ₂	528,21	77,18	660,27	75,58	23,58	H ₂ O			724,14	42,00	40,23
H ₂ O	15,74	2,30	12,65	1,45	0,70	ИТОГО:			1724,14	100,00	56,10
ИТОГО:	684,41	100,00	873,58	100,00	30,55	ВСЕГО:			5730,52		199,07
<i>Азотная кислота из холодильников-конденсаторов, в т.ч.</i>											
HNO ₃			341,42	42,00	5,42						
H ₂ O			471,47	58,00	26,19						
ИТОГО:			812,89	100,00	31,61						
<i>Конденсат водяного пара</i>											
H ₂ O			340,79		18,93						
ВСЕГО:			5730,51		208,94						

Тепловой расчет нижней тарелки абсорбционной колонны

Приход тепла

На нижнюю тарелку абсорбционной колонны тепло вносится нитрозными газами и кислотой с верхней тарелки, а также выделяется за счет химической реакции окисления монооксида азота в диоксид в кубовой части абсорбционной колонны, конденсации водяных паров, образования моногидрата азотной кислоты и его разбавления. Тепло уносится нитрозными газами и кислотой, отводится охлаждающей водой, а также происходят частичные потери тепла в окружающую среду через стенку аппарата. Целью теплового расчета является определение количества отводимого охлаждающей водой тепла, выделяющегося в результате протекания экзотермических процессов, для поддержания заданного температурного режима в аппарате.

1) Тепло, вносимое нитрозными газами в кубовую часть абсорбционной колонны.

$$Q_{н.г}^{ex} = (c_{NO} \cdot n_{NO} + c_{NO_2} \cdot n_{NO_2} + c_{O_2} \cdot n_{O_2} + c_{N_2} \cdot n_{N_2} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O}) t_{н.г}^{ex},$$

где c_{NO} , c_{NO_2} , c_{O_2} , c_{N_2} , c_{H_2O} и n_{NO} , n_{NO_2} , n_{O_2} , n_{N_2} , n_{H_2O} – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O на входе в кубовую часть абсорбционной колонны соответственно (табл. 3.42); $t_{н.г}^{ex}$ – температура нитрозного газа на входе в кубовую часть абсорбционной колонны, °С.

Теплоемкости компонентов нитрозного газа на входе в абсорбционную колонну при температуре 30 °С (согласно уравнениям (3.6) – (3.10)), Дж/(моль·К).

NO	NO_2	O_2	N_2	H_2O
29,859	38,242	28,381	29,174	33,605

$$Q_{н.г}^{ex} = (29,859 \cdot 69,87 + 38,242 \cdot 93,43 + 28,381 \cdot 126,24 + 29,174 \cdot 2092,52 + 33,605 \cdot 17,90) 30,$$

$$Q_{н.г}^{ex} = 2126721,71 \text{ кДж/ч} = 2126,72 \text{ МДж/ч}.$$

2) Тепло, вносимое кислотой на нижнюю тарелку абсорбционной колонны.

$$Q_{HNO_3}^{ex} = c_{HNO_3}^{ex} \cdot n_{HNO_3}^{ex} \cdot t_{HNO_3}^{ex},$$

где $c_{HNO_3}^{ex}$ и $n_{HNO_3}^{ex}$ – теплоемкость (Дж/(моль·К)) и количество (кмоль/ч) азотной кислоты, поступающей на тарелку, (табл. 3.44); $t_{HNO_3}^{ex}$ – температура азотной кислоты, поступающей на тарелку, °С. Теплоемкость 56,41 % азотной кислоты при 30 °С составляет 174,56 Дж/(моль·К) (приложение, табл. 7).

$$Q_{HNO_3}^{ex} = 174,56 \cdot 829,74 \cdot 30 = 4345182,43 \text{ кДж/ч} = 4345,18 \text{ МДж/ч}.$$

3) Тепло, выделяющееся при окислении NO до NO_2 кислородом по реакции (3.11) в кубовой части абсорбционной колонны.

$$Q_{x.p}^I = (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^k + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^k) - (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^h + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^h) 1000,$$

где $\Delta_f H^0(298)_{NO}$ и $\Delta_f H^0(298)_{NO_2}$ – изменение стандартной энтальпии при образовании NO и NO_2 , кДж/моль; n^h , n^k – начальные и конечные количества вещества,

кмоль/ч.

Изменение стандартной энтальпии при образовании вещества [6].

Вещество	NO	NO ₂
$\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль	91,26	34,19

$$Q_{x.p}^1 = -[91,26 \cdot 11,88 + 34,19 \cdot 151,42 - 91,26 \cdot 69,87 - 34,19 \cdot 93,43] \cdot 1000;$$

$$Q_{x.p}^1 = 3309489,30 \text{ кДж/ч} = 3309,49 \text{ МДж/ч.}$$

11,88 и 151,42 – количества NO и NO₂ в нитрозном газе, образующемся при окислении NO в кубовой части абсорбционной колонны, кмоль/ч; 69,87 и 93,43 – количества NO и NO₂ в нитрозном газе, поступающем в кубовую часть абсорбционной колонны, кмоль/ч (табл. 3.42).

4) Тепло, выделяющееся при конденсации водяных паров на нижней тарелке абсорбционной колонны.

$$Q_{H_2O}^{кон.} = \Delta m_{H_2O} \cdot r,$$

где Δm_{H_2O} – масса сконденсировавшихся водяных паров, кг/ч; r – удельная теплота парообразования, кДж/кг.

$$r = i'' - i',$$

где i'' и i' – удельная энтальпия пара и воды соответственно, кДж/кг (приложение, табл. 2, 5).

$$Q_{H_2O}^{кон.} = (322,20 - 105,48) (2770 - 698) = 449043,84 \text{ кДж/ч} = 449,04 \text{ МДж/ч,}$$

где (322,20 – 105,48) – масса водяных паров, сконденсировавшихся на нижней тарелке абсорбционной колонны (табл. 3.44), кг/ч; 2770 и 698 – удельная энтальпия насыщенного водяного пара и воды соответственно при общем давлении в системе 0,716 МПа, кДж/кг (приложение, табл. 2, 5).

5) Тепло, выделяющееся при образовании моногидрата азотной кислоты по реакции (3.21).

Изменение стандартной энтальпии при образовании вещества [6].

Вещество	NO	NO ₂	H ₂ O (ж.)	HNO ₃
$\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль	91,26	34,19	-285,83	-173,00

Тепловой эффект реакции (3.21) составляет:

$$\Delta_r H^0(298) = 2 \Delta_f H^0(298)_{HNO_3} + \Delta_f H^0(298)_{NO} - 3 \Delta_f H^0(298)_{NO_2} - \Delta_f H^0(298)_{H_2O} =$$

$$= 2 (-173,00) + (91,26) - 3 (34,19) - (-285,83) = -71,48 \text{ кДж/моль,}$$

где $\Delta_f H^0(298)_{NO}$, $\Delta_f H^0(298)_{NO_2}$, $\Delta_f H^0(298)_{H_2O}$, $\Delta_f H^0(298)_{HNO_3}$ – изменение стандартной энтальпии при образовании NO, NO₂, H₂O, HNO₃ кДж/моль.

$$Q_{x.p}^2 = -[-71,48 (240,50 - 223,97) / 2] \cdot 1000 = 590782,20 \text{ кДж/ч} = 590,78 \text{ МДж/ч,}$$

где (240,50 – 223,97) – количество моногидрата азотной кислоты, образующегося на нижней тарелке абсорбционной колонны, кмоль/ч (табл. 3.44).

б) Тепло разбавления моногидрата азотной кислоты водой до 58 мас. %.

$$Q_{разб} = 22491 (240,50 - 223,97) - (23176 - 22491) 223,97;$$

$$Q_{разб.} = 218356,78 \text{ кДж/ч} = 218,36 \text{ МДж/ч,}$$

где 22491 – теплота разбавления моногидрата азотной кислоты, образующегося на нижней тарелке абсорбционной колонны, водой до 58 мас. %, Дж/моль (приложение, табл. 6); (240,50 – 223,97) – количество моногидрата азотной кислоты,

образующегося на нижней тарелке абсорбционной колонны, кмоль/ч (табл. 3.44); (23176 – 22491)– тепло укрепления кислоты, поступающей с предыдущей тарелки (с 56,41 мас. % до 58 мас. %), Дж/моль; 223,97– количество моногидрата азотной кислоты, поступающего с предыдущей тарелки абсорбционной колонны, кмоль/ч (табл. 3.44).

Общий приход тепла в холодильники-конденсаторы.

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{н.г}}^{\text{вх}} + Q_{\text{HNO}_3}^{\text{вх}} + Q_{\text{x.p}}^1 + Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кон}} + Q_{\text{x.p}}^2 + Q_{\text{разб}} = \\ = 2126,72 + 4345,18 + 3309,49 + 449,04 + 590,78 + 218,36 = 11039,57 \text{ МДж/ч.}$$

Расход тепла

1) Тепло, уносимое нитрозными газами с нижней тарелки абсорбционной колонны, может быть определено, как

$$Q_{\text{н.г}}^{\text{вых}} = (c_{\text{NO}} \cdot n_{\text{NO}} + c_{\text{NO}_2} \cdot n_{\text{NO}_2} + c_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{O}_2} + c_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{N}_2} + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}) t_{\text{н.г}}^{\text{вых}},$$

где c_{NO} , c_{NO_2} , c_{O_2} , c_{N_2} , $c_{\text{H}_2\text{O}}$ и n_{NO} , n_{NO_2} , n_{O_2} , n_{N_2} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , NO_2 , O_2 , N_2 и H_2O на выходе с нижней тарелки абсорбционной колонны соответственно (табл. 3.44); $t_{\text{н.г}}^{\text{вых}}$ – температура нитрозного газа на выходе с нижней тарелки абсорбционной колонны, °С.

Теплоемкости компонентов нитрозного газа на выходе с нижней тарелки абсорбционной колонны при температуре 30°С (согласно уравнениям (3.6)-(3.10)), Дж/(моль·К).

NO	NO_2	O_2	N_2	H_2O
29,859	38,242	28,381	29,174	33,605

$$Q_{\text{н.г}}^{\text{вых}} = (29,859 \cdot 20,14 + 38,242 \cdot 126,63 + 28,381 \cdot 97,24 + 29,174 \cdot 2092,52 + \\ + 33,605 \cdot 5,86) \cdot 30,$$

$$Q_{\text{н.г}}^{\text{вых}} = 2083434,51 \text{ кДж/ч} = 2083,43 \text{ МДж/ч.}$$

2) Тепло, уносимое кислотой.

$$Q_{\text{HNO}_3}^{\text{вых}} = c_{\text{HNO}_3} \cdot n_{\text{HNO}_3} \cdot t_{\text{HNO}_3}^{\text{вых}},$$

где c_{HNO_3} и n_{HNO_3} – теплоемкость (Дж/(моль·К)) и количество (кмоль/ч) азотной кислоты на выходе с нижней тарелки абсорбционной колонны соответственно (табл. 3.44); $t_{\text{HNO}_3}^{\text{вых}}$ – температура азотной кислоты на выходе с нижней тарелки абсорбционной колонны, °С.

Теплоемкость 58 % азотной кислоты на выходе с нижней тарелки абсорбционной колонны при температуре 30 °С (согласно табл. 7 приложения) составляет 176,80 Дж/(моль·К).

$$Q_{\text{HNO}_3}^{\text{вых}} = 176,80 \cdot 850,04 \cdot 30 = 4508612,16 \text{ кДж/ч} = 4508,61 \text{ МДж/ч.}$$

3) Теплотери.

Примем, что потери тепла в окружающую среду составляют 3,00% от общего количества.

$$Q_{\text{т-н}} = Q_{\text{прих}} \cdot 0,03 = 11039,57 \cdot 0,03 = 331,19 \text{ МДж/ч.}$$

4) Тепло, отводимое охлаждающей водой с нижней тарелки абсорбционной колонны.

$$Q_{m/o} = Q_{\text{прит}} - (Q_{\text{н.г}}^{\text{был}} + Q_{\text{HNO}_3}^{\text{был}} + Q_{\text{м-п}}) = 11039,57 - (2083,43 + 4508,61 + 331,19).$$

$$Q_{m/o} = 4116,34 \text{ МДж/ч.}$$

Для отвода реакционного тепла 23 тарелки снабжены змеевиками, в которые подается обратная вода с температурой не выше 28°C. Тарелки 1 - 3 снабжены пятирядными змеевиками, 4 - 14 – четырехрядными, 15 - 19, 22, 24, 28 и 31 – двухрядными. После абсорбционной колонны обратная вода с температурой $30 \pm 1,5$ °C подается в холодильники-конденсаторы.

Расчет расхода обратной воды для отвода тепла с нижней тарелки абсорбционной колонны.

$$Q_{m/o} = c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{был}} \cdot t_{\text{н.г}}^{\text{был}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} - c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ex}} \cdot t_{\text{н.г}}^{\text{ex}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}},$$

где $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{был}}$, $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ex}}$ – теплоемкость (кДж/(кг·К)) обратной воды на выходе и входе в змеевики нижней тарелки абсорбционной колонны соответственно; $t_{\text{н.г}}^{\text{был}}$, $t_{\text{н.г}}^{\text{ex}}$ – температура обратной воды на выходе и входе в змеевики нижней тарелки абсорбционной колонны соответственно, °C; $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – расход обратной воды в змеевики нижней тарелки абсорбционной колонны, кг/ч. Температура обратной воды на входе в змеевики составляет 28 °C, а на выходе 32 °C. Тогда:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Q_{m/o}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{был}} \cdot t_{\text{н.г}}^{\text{был}} - c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ex}} \cdot t_{\text{н.г}}^{\text{ex}}} = \frac{4116,34 \cdot 10^3}{(4,181 \cdot 32 - 4,183 \cdot 28) 1000} = 245 \text{ т/ч.}$$

Результаты теплового расчета нижней тарелки абсорбционной колонны заносим в табл. 3.48.

Таблица 3.48

Тепловой баланс процесса абсорбции NO_2 на нижней тарелке абсорбционной колонны
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД		РАСХОД	
Статьи прихода	МДж/ч	Статьи расхода	МДж/ч
1) Тепло, вносимое нитрозными газами	2126,72	1) Тепло, уносимое нитрозными газами	2083,43
2) Тепло, вносимое кислотой	4345,18	2) Тепло, уносимое кислотой	4508,61
3) Тепло окисления NO в NO_2	3309,49	3) Теплопотери	331,19
4) Тепло конденсации водяных паров	449,04	4) Тепло, отводимое охлаждающей водой	4116,34
5) Тепло образования моногидрата	590,78	ВСЕГО:	11039,57
6) Тепло разбавления моногидрата	218,36		100,00
ВСЕГО:	11039,57		
	19,26		18,89
	39,36		40,84
	29,98		3,00
	4,07		37,29
	5,35		
	1,98		
	19,26		

196

Таблица 3.49

Тепловой баланс процесса абсорбции NO_2 на нижней тарелке абсорбционной колонны
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД		РАСХОД	
Статьи прихода	МДж/т	Статьи расхода	МДж/т
1) Тепло, вносимое нитрозными газами	140,36	1) Тепло, уносимое нитрозными газами	137,51
2) Тепло, вносимое кислотой	286,78	2) Тепло, уносимое кислотой	297,57
3) Тепло окисления NO в NO_2	218,43	3) Теплопотери	21,86
4) Тепло конденсации водяных паров	29,64	4) Тепло, отводимое охлаждающей водой	271,67
5) Тепло образования моногидрата	38,99	ВСЕГО:	728,61
6) Тепло разбавления моногидрата	14,41		100,00
ВСЕГО:	728,61		
	19,26		18,89
	39,36		40,84
	29,98		3,00
	4,07		37,29
	5,35		
	1,98		
	19,26		

3.8. Материальный и тепловой расчеты высокотемпературной каталитической очистки хвостовых газов

3.8.1. Расчет камеры сгорания реактора

Из абсорбционной колонны выхлопные газы поступают в подогреватель хвостовых газов поз. ПХГ (рис. 2.1, 2.9), где нагреваются нитрозными газами до 100-145 °С. При расчете теплового баланса ПХГ (табл. 3.31, 3.32) было определено, что температура хвостовых газов на выходе из подогревателя составляет 112 °С.

После подогревателя хвостовые газы направляются в межтрубное пространство камеры сгорания реактора поз. КСР (рис. 2.1, 2.13), где подогреваются продуктами сгорания природного газа. В начале пробега катализатора температура поддерживается в пределах 380-440 °С, а в конце – не выше 550 °С. Для поддержания процесса горения природного газа в камеру сгорания подается воздух от нагнетателя газотурбинной установки поз. ЦН (рис. 2.1) с температурой не выше 143 °С. Соотношение расходов кислорода воздуха и природного газа поддерживается с коэффициентом избытка кислорода воздуха 0,8-0,95.

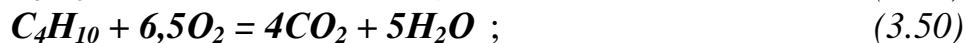
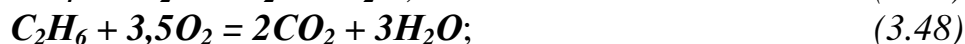
Для каталитического восстановления оксидов азота в реакторе в хвостовые газы перед камерой сгорания реактора подается природный газ. Объемный расход природного газа определяется в зависимости от соотношения метана и суммарного кислорода (в хвостовых газах и в воздухе камеры сгорания) $\text{CH}_4:\text{O}_2$, которое должно быть примерно 0,55-0,56.

Подогретые хвостовые газы после камеры сгорания реактора смешиваются с топочными газами и направляются в реактор каталитической очистки поз. РКО (рис. 2.1, 2.13).

Исходные данные для расчета.

Температура хвостовых газов на входе в камеру сгорания реактора, °С	112
Температура воздуха на входе в камеру сгорания реактора, °С	140
Температура природного газа на входе в камеру сгорания реактора, °С	20
Температура хвостовых газов на входе в реактор каталитической очистки, °С	470
Теплопотери, %	3,00

Горение компонентов природного газа протекает по следующим реакциям:



Примем, что расход природного газа, подаваемого на подогрев хвостовых неочищенных газов, составляет $X \text{ нм}^3/\text{ч}$.

Приход тепла

В камеру сгорания реактора (рис. 2.1, 2.13) тепло вносится воздухом, хвостовыми газами, природным газом, подаваемым для сжигания в камере и для восстановления оксидов азота в реакторе, а также выделяется за счет сжигания природного газа.

Тепло уносится подогретыми хвостовыми газами, топочным газом, природным газом для восстановления оксидов азота в реакторе, а также происходят частичные потери тепла в окружающую среду через стенку аппарата.

Целью теплового расчета является определение расхода природного газа, при сжигании которого в камере сгорания реактора температура хвостовых газов повысится со 112 до 470 °С.

1) Тепло, вносимое воздухом в камеру сгорания реактора.

$$Q_{\text{возд}}^{\text{ex}} = (c_{N_2}^{\text{ex}} \cdot n_{N_2}^{\text{ex}} + c_{O_2}^{\text{ex}} \cdot n_{O_2}^{\text{ex}} + c_{H_2O}^{\text{ex}} \cdot n_{H_2O}^{\text{ex}}) t_{\text{возд}}^{\text{ex}},$$

где $c_{N_2}^{\text{ex}}, c_{O_2}^{\text{ex}}, c_{H_2O}^{\text{ex}}$ и $n_{N_2}^{\text{ex}}, n_{O_2}^{\text{ex}}, n_{H_2O}^{\text{ex}}$ – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) $N_2, O_2,$ и H_2O в воздухе на входе в камеру сгорания реактора, кДж/(м³·К); $t_{\text{возд}}^{\text{ex}}$ – температура воздуха на входе в камеру сгорания реактора, °С.

Состав природного газа, об. %

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	N_2	CO_2
92,79	5,12	0,39	0,19	0,15	1,13	0,23

Стехиометрический расход кислорода, необходимого для сжигания 1 нм³ природного газа заданного состава, согласно уравнениям реакций (3.47)-(3.51):

$$0,9279 \cdot 2 + 0,0512 \cdot 3,5 + 0,0039 \cdot 5 + 0,0019 \cdot 6,5 + 0,0015 \cdot 8 = 2,0789 \text{ нм}^3.$$

Для создания в камере сгорания реактора восстановительной среды примем, что соотношение расходов кислорода воздуха и природного газа поддерживается с коэффициентом избытка кислорода воздуха 0,9. Тогда для сжигания 1 нм³ природного газа заданного состава в камеру сгорания подается кислорода:

$$V_{O_2}^{\text{ex}} = 2,0789 \cdot 0,9 = 1,8710 \text{ нм}^3.$$

Ранее было определено, что воздух, вводимый в систему, имеет состав (табл. 3.5, 3.6), об. %: $O_2 - 20,52; N_2 - 77,18; H_2O - 2,30$. Таким образом, в воздухе, необходимом для сжигания 1 нм³ природного газа заданного состава, содержится:

азота $V_{N_2}^{\text{ex}} = 1,8710 \cdot 77,18 / 20,52 = 7,0372 \text{ нм}^3;$

водяных паров $V_{H_2O}^{\text{ex}} = 1,872 \cdot 2,30 / 20,52 = 0,2097 \text{ нм}^3.$

Расход воздуха, необходимого для сжигания 1 нм³ природного газа заданного состава с коэффициентом избытка кислорода воздуха 0,9, составляет:

$$1,8710 + 7,0372 + 0,2097 = 9,1179 \text{ нм}^3,$$

а для сжигания $X \text{ нм}^3/\text{ч}$ природного газа:

$$9,1179 X, \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

На сжигание C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} согласно уравнениям реакций (3.48)-(3.51) расходуется кислорода:

$$0,0512 \cdot 3,5 + 0,0039 \cdot 5 + 0,0019 \cdot 6,5 + 0,0015 \cdot 8 = 0,2231 \text{ нм}^3.$$

На сжигание CH_4 остается кислорода:

$$1,8710 - 0,2231 = 1,6479 \text{ нм}^3.$$

Согласно уравнению реакции (3.47) в топочных газах остается метана:

$$0,9279 - 1,6479 / 2 = 0,1040 \text{ нм}^3.$$

Расходуется метана:

$$0,9279 - 0,1040 = 0,8239 \text{ нм}^3.$$

Теплоемкости компонентов воздуха на входе в камеру сгорания реактора при температуре 140°C (согласно уравнениям (3.6) – (3.8)), Дж/(моль·К).

N_2	O_2	H_2O
29,644	30,650	34,617

Тепло, вносимое воздухом, для сжигания 1 нм^3 природного газа.

$$Q_{\text{возд}}^{\text{ex}} = (29,644 \cdot 7,0372 + 30,650 \cdot 1,8710 + 34,617 \cdot 0,2097) / 22,4 \cdot 140 = 1707,60 \text{ кДж}.$$

Тепло, вносимое воздухом в камеру сгорания реактора

$$Q_{\text{возд}}^{\text{ex}} = 1707,60 X, \text{ кДж/ч}.$$

2) Тепло, вносимое хвостовыми газами в камеру сгорания реактора, было рассчитано ранее (табл. 3.31) и составляет $7177596,04 \text{ кДж/ч}$. Кроме того, оно может быть определено, как:

$$Q_{x,z}^{\text{ex}} = (c_{NO}^{\text{ex}} \cdot n_{NO}^{\text{ex}} + c_{O_2}^{\text{ex}} \cdot n_{O_2}^{\text{ex}} + c_{N_2}^{\text{ex}} \cdot n_{N_2}^{\text{ex}} + c_{H_2O}^{\text{ex}} \cdot n_{H_2O}^{\text{ex}}) t_{x,z}^{\text{ex}},$$

где c_{NO}^{ex} , $c_{O_2}^{\text{ex}}$, $c_{N_2}^{\text{ex}}$, $c_{H_2O}^{\text{ex}}$ и n_{NO}^{ex} , $n_{O_2}^{\text{ex}}$, $n_{N_2}^{\text{ex}}$, $n_{H_2O}^{\text{ex}}$ – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , O_2 , N_2 и H_2O в хвостовых газах на входе в камеру сгорания реактора соответственно (см. раздел «Расчет количества добавочного воздуха, вводимого в систему перед стадией абсорбции через отдувочную колонну», и табл. 3.46); $t_{x,z}^{\text{ex}}$ – температура хвостового газа на входе в камеру сгорания реактора, $^\circ\text{C}$.

$$Q_{x,z}^{\text{ex}} = 7177596,04 \text{ кДж/ч} = 7177,60 \text{ МДж/ч}.$$

3) Теплоту сгорания 1 нм^3 природного газа определяем, исходя из теплоты сгорания углеводородов в стандартных условиях (уравнения реакций (3.47)-(3.51)) и состава газа.

Теплоты сгорания углеводородов в стандартных условиях, кДж/моль [6].

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
890,31	1559,88	2220,00	2877,13	3536,15

Теплота сгорания 1 нм^3 природного газа.

$$q = (0,9279 \cdot 890,31 + 0,0512 \cdot 1559,88 + 0,0039 \cdot 2220,00 + 0,0019 \cdot 2877,13 + 0,0015 \cdot 3536,15) / 22,4 \cdot 1000 = 41313,09 \text{ кДж}.$$

Теплота сгорания $X \text{ нм}^3/\text{ч}$ природного газа, расходуемого на подогрев хвостовых неочищенных газов в камере сгорания реактора, составляет:

$$Q_{c2} = 41313,09 X, \text{ кДж/ч.}$$

4) Тепло, вносимое сжигаемым природным газом.

$$Q_{n.2}^{ex} = (c_{CH_4}^{ex} \cdot n_{CH_4}^{ex} + c_{C_2H_6}^{ex} \cdot n_{C_2H_6}^{ex} + c_{C_3H_8}^{ex} \cdot n_{C_3H_8}^{ex} + c_{C_4H_{10}}^{ex} \cdot n_{C_4H_{10}}^{ex} + c_{C_5H_{12}}^{ex} \cdot n_{C_5H_{12}}^{ex} + c_{N_2}^{ex} \cdot n_{N_2}^{ex} + c_{CO_2}^{ex} \cdot n_{CO_2}^{ex}) t_{n.2}^{ex}$$

где $c_{CH_4}^{ex}, c_{C_2H_6}^{ex}, c_{C_3H_8}^{ex}, c_{C_4H_{10}}^{ex}, c_{C_5H_{12}}^{ex}, c_{N_2}^{ex}, c_{CO_2}^{ex}$ и $n_{CH_4}^{ex}, n_{C_2H_6}^{ex}, n_{C_3H_8}^{ex}, n_{C_4H_{10}}^{ex}, n_{C_5H_{12}}^{ex}, n_{N_2}^{ex}, n_{CO_2}^{ex}$ – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) $CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, N_2, CO_2$ в сжигаемом природном газе на входе в камеру сгорания реактора соответственно; $t_{x.2}^{ex}$ – температура сжигаемого природного газа на входе в камеру сгорания реактора, °С.

Средние теплоемкости компонентов (Дж/(моль·К)) в интервале температур $0 \div t$ °С могут быть рассчитаны согласно уравнениям [6]:

$$C_{CH_4} = 14,32 + 0,07466 (t+273) - 0,00001743 (t+273)^2; \quad (3.52)$$

$$C_{C_2H_6} = 5,75 + 0,17511 (t+273) - 0,00005785 (t+273)^2; \quad (3.53)$$

$$C_{C_3H_8} = 1,72 + 0,27075 (t+273) - 0,00009448 (t+273)^2; \quad (3.54)$$

$$C_{C_4H_{10}} = 18,23 + 0,30356 (t+273) - 0,00009265 (t+273)^2; \quad (3.55)$$

$$C_{C_5H_{12}} = 6,90 + 0,42593 (t+273) - 0,00015439 (t+273)^2; \quad (3.56)$$

$$C_{CO_2} = 44,14 + 0,00904 (t+273) - 854000 / (t+273)^2, \quad (3.57)$$

где t – температура потока, °С.

Теплоемкости компонентов сжигаемого природного газа на входе в камеру сгорания реактора при температуре 20°С (согласно уравнениям (3.7), (3.52)-(3.57)), Дж/(моль·К).

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	N_2	CO_2
34,699	52,091	72,939	99,219	118,443	29,131	36,841

Тепло, вносимое в камеру сгорания реактора 1 нм^3 сжигаемого природного газа заданного состава.

$$Q_{n.2}^{ex} = (34,699 \cdot 0,9279 + 52,091 \cdot 0,0512 + 72,939 \cdot 0,0039 + 99,219 \cdot 0,0019 + 118,443 \cdot 0,0015 + 29,131 \cdot 0,0113 + 36,841 \cdot 0,0023) / 22,4 \cdot 20$$

$$Q_{n.2}^{ex} = 32,079 \text{ кДж.}$$

Тепло, вносимое $X \text{ нм}^3/\text{ч}$ сжигаемого природного газа.

$$Q_{n.2}^{ex} = 32,079 X, \text{ кДж/ч.}$$

5) Тепло, вносимое природным газом для восстановления оксидов азота в реакторе каталитической очистки.

$$Q_{n.2}^{ex} = 32,079 \cdot 568,88 = 18249,10 \text{ кДж/ч,}$$

где 568,88 – расход природного газа на восстановление оксидов азота (см. расчет реактора каталитической очистки), $\text{нм}^3/\text{ч}$.

Общее количество тепла, вносимого в камеру сгорания реактора.

$$Q_{\text{прих}} = 1707,60 X + 7177596,04 + 41313,09 X + 32,079 X + 18249,10, \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{прих}} = 43052,77 X + 7195845,14, \text{ кДж/ч}.$$

Расход тепла

Топочные газы, образующиеся при сжигании природного газа в камере сгорания реактора, смешиваются с хвостовыми газами и природным газом для восстановления оксидов азота и подаются в реактор каталитической очистки.

Определим количество топочных газов, образующихся при сжигании 1 нм³ природного газа заданного состава до CO₂ и H₂O по реакциям (3.47)-(3.51):

$$\text{CO}_2 \quad 0,8239 + 2 \cdot 0,0512 + 3 \cdot 0,0039 + 4 \cdot 0,0019 + 5 \cdot 0,0015 = 0,9531 \text{ нм}^3;$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 2 \cdot 0,8239 + 3 \cdot 0,0512 + 4 \cdot 0,0039 + 5 \cdot 0,0019 + 6 \cdot 0,0015 = 1,8355 \text{ нм}^3.$$

Таким образом, при сжигании 1 нм³ природного газа расход и состав топочных газов будет следующий:

$$\text{CO}_2 \quad 0,9531 + 1 \cdot 0,0023 = 0,9554 \text{ нм}^3;$$

$$\text{N}_2 \quad 7,0372 + 1 \cdot 0,0113 = 7,0485 \text{ нм}^3;$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 1,8355 + 0,2097 = 2,0452 \text{ нм}^3.$$

Состав и количество топочных газов, образующихся при сжигании 1 нм³ природного газа заданного состава с коэффициентом избытка кислорода воздуха 0,9.

Компонент	CO ₂	N ₂	H ₂ O	CH ₄	ВСЕГО
нм ³	0,9554	7,0485	2,0452	0,1040	10,1531
об. %	9,41	69,42	20,14	1,03	100,00

1) Тепло, уносимое топочными газами, образующимся при сжигании природного газа.

$$Q_{\text{д.г}}^{\text{блх}} = (c_{\text{CO}_2}^{\text{блх}} \cdot n_{\text{CO}_2}^{\text{блх}} + c_{\text{N}_2}^{\text{блх}} \cdot n_{\text{N}_2}^{\text{блх}} + c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{блх}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{блх}} + c_{\text{CH}_4}^{\text{блх}} \cdot n_{\text{CH}_4}^{\text{блх}}) t_{\text{д.г}}^{\text{блх}},$$

где $c_{\text{CO}_2}^{\text{блх}}$, $c_{\text{N}_2}^{\text{блх}}$, $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{блх}}$, $c_{\text{CH}_4}^{\text{блх}}$ и $n_{\text{CO}_2}^{\text{блх}}$, $n_{\text{N}_2}^{\text{блх}}$, $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{блх}}$, $n_{\text{CH}_4}^{\text{блх}}$ – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) CO₂, N₂ и H₂O, CH₄ в топочном газе на выходе из камеры сгорания реактора соответственно; $t_{\text{д.г}}^{\text{блх}}$ – температура топочного газа на выходе из камеры сгорания реактора, °С.

Теплоемкости компонентов топочного газа при температуре 470 °С, Дж/(моль·К).

CO ₂	N ₂	H ₂ O	CH ₄
48,129	31,053	38,017	34,699

Тепло, уносимое топочным газом, образующимся при сжигании 1 нм³ природного газа заданного состава.

$$Q_{\text{д.г}}^{\text{блх}} = (48,129 \cdot 0,9554 + 31,053 \cdot 7,0485 + 38,017 \cdot 2,0452 + 34,699 \cdot 0,1040) / 22,4 \cdot 470;$$

$$Q_{\text{д.г}}^{\text{блх}} = 7264,45 \text{ кДж}.$$

Тепло, уносимое топочным газом, образующимся при сжигании $X \text{ нм}^3$ природного газа.

$$Q_{0,2}^{6blx} = 7264,45 \cdot X, \text{ кДж/ч.}$$

2) Тепло, уносимое подогретыми неочищенными хвостовыми газами.

$$Q_{x,2}^{6blx} = \left(c_{NO}^{6blx} \cdot n_{NO}^{6blx} + c_{O_2}^{6blx} \cdot n_{O_2}^{6blx} + c_{N_2}^{6blx} \cdot n_{N_2}^{6blx} + c_{H_2O}^{6blx} \cdot n_{H_2O}^{6blx} \right) t_{x,2}^{6blx},$$

где c_{NO}^{6blx} , $c_{O_2}^{6blx}$, $c_{N_2}^{6blx}$, $c_{H_2O}^{6blx}$ и n_{NO}^{6blx} , $n_{O_2}^{6blx}$, $n_{N_2}^{6blx}$, $n_{H_2O}^{6blx}$ – теплоемкости (Дж/(моль·К)) и количества (кмоль/ч) NO , O_2 , N_2 и H_2O в неочищенных хвостовых газах на выходе из камеры сгорания реактора соответственно (табл. 3.46); $t_{x,2}^{6blx}$ – температура хвостового газа на выходе из камеры сгорания реактора, °С.

Теплоемкости компонентов хвостового газа при температуре 470°С, Дж/(моль·К).

NO	O_2	N_2	H_2O
32,088	33,296	31,053	38,017

$$Q_{x,2}^{6blx} = (32,088 \cdot 2,38 + 33,296 \cdot 54,15 + 31,053 \cdot 2092,52 + 38,017 \cdot 17,11) \cdot 470;$$

$$Q_{x,2}^{6blx} = 31729155,87 \text{ кДж/ч.}$$

3) Тепло, уносимое из камеры сгорания реактора природным газом для восстановления оксидов азота в реакторе каталитической очистки.

Теплоемкости компонентов природного газа при температуре 470 °С (согласно уравнениям (3.7), (3.52)-(3.57)), Дж/(моль·К).

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	N_2	CO_2
60,170	103,921	150,730	192,628	238,135	31,053	49,310

Тепло, уносимое из камеры сгорания реактора 1 нм^3 природного газа заданного состава.

$$Q_{n,2}^{6x} = (60,170 \cdot 0,9279 + 103,921 \cdot 0,0512 + 150,730 \cdot 0,0039 + 192,628 \cdot 0,0019 + 238,135 \cdot 0,0015 + 31,053 \cdot 0,0113 + 49,310 \cdot 0,0023) / 22,4 \cdot 470;$$

$$Q_{n,2}^{6blx} = 1320,36 \text{ кДж.}$$

Тепло, уносимое 568,88 $\text{нм}^3/\text{ч}$ природного газа.

$$Q_{n,2}^{6blx} = 1320,36 \cdot 568,88 = 751126,40 \text{ кДж/ч.}$$

Тепло, уносимое из камеры сгорания реактора топочными, подогретыми неочищенными хвостовыми газами, а также природным газом для восстановления оксидов азота в реакторе каталитической очистки.

$$7264,45 X + 31729155,87 + 751126,40 \text{ кДж/ч.}$$

Примем, что потери тепла в камере сгорания реактора составляют 3% от общего количества. Тогда

$$Q_{расх} = (7264,45 X + 31729155,87 + 751126,40) / 0,97;$$

$$Q_{расх} = 7489,12 X + 33484827,08 \text{ кДж/ч.}$$

Принимая, что $Q_{прих} = Q_{расх}$, можно записать:

$$43052,77 X + 7195845,14 = 7489,12 X + 33484827,08;$$

$$35563,65 X = 26288981,94.$$

Решая это уравнение относительно X , получаем, что количество природного газа, расходуемого в камере сгорания реактора для подогрева хвостовых газов со 112 до 470 °С, составляет **739,21 нм³/ч**. Тогда

- тепло, вносимое воздухом в камеру сгорания реактора,

$$Q_{возд}^{ex} = 1707,60 \cdot 739,21 = 1262275,00 \text{ кДж/ч} = 1262,28 \text{ МДж/ч};$$

- теплота сгорания природного газа, расходуемого на подогрев хвостовых неочищенных газов,

$$Q_{сг} = 41313,09 \cdot 739,21 = 30539049,26 \text{ кДж/ч} = 30539,05 \text{ МДж/ч};$$

- тепло, вносимое сжигаемым природным газом,

$$Q_{n.g}^{ex} = 32,079 \cdot 739,21 = 23713,12 \text{ кДж/ч} = 23,71 \text{ МДж/ч};$$

- тепло, уносимое топочным газом,

$$Q_{o.g}^{бix} = 7264,45 \cdot 739,21 = 5369954,08 \text{ кДж/ч} = 5369,95 \text{ МДж/ч}.$$

В 739,21 нм³/ч сжигаемого природного газа содержится:

CH_4	$739,21 \cdot 0,9279 = 685,91 \text{ нм}^3/\text{ч};$ $685,91 / 22,4 = 30,62 \text{ кмоль/ч};$ $30,62 \cdot 16 = 489,22 \text{ кг/ч};$
C_2H_6	$739,21 \cdot 0,0512 = 37,85 \text{ нм}^3/\text{ч};$ $37,85 / 22,4 = 1,69 \text{ кмоль/ч};$ $1,69 \cdot 30 = 50,70 \text{ кг/ч};$
C_3H_8	$739,21 \cdot 0,0039 = 2,88 \text{ нм}^3/\text{ч};$ $2,88 / 22,4 = 0,13 \text{ кмоль/ч};$ $0,13 \cdot 44 = 5,72 \text{ кг/ч};$
C_4H_{10}	$739,21 \cdot 0,0019 = 1,40 \text{ нм}^3/\text{ч};$ $1,40 / 22,4 = 0,06 \text{ кмоль/ч};$ $0,06 \cdot 58 = 3,48 \text{ кг/ч};$
C_5H_{12}	$739,21 \cdot 0,0015 = 1,11 \text{ нм}^3/\text{ч};$ $1,11 / 22,4 = 0,05 \text{ кмоль/ч};$ $0,05 \cdot 72 = 3,60 \text{ кг/ч};$
N_2	$739,21 \cdot 0,0113 = 8,35 \text{ нм}^3/\text{ч};$ $8,35 / 22,4 = 0,37 \text{ кмоль/ч};$ $0,37 \cdot 28 = 10,36 \text{ кг/ч};$
CO_2	$739,21 \cdot 0,0023 = 1,70 \text{ нм}^3/\text{ч};$ $1,70 / 22,4 = 0,08 \text{ кмоль/ч};$ $0,08 \cdot 44 = 3,52 \text{ кг/ч};$

где 16; 30; 44; 58; 72; 28; 44– молярные массы CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , N_2 , CO_2 соответственно, г/моль.

Для сжигания 1 нм³ природного газа в систему с воздухом вводится: 1,8710 нм³ кислорода; 7,0372 нм³ азота и 0,2097 нм³ водяных паров. Тогда для сжигания 739,21 нм³/ч природного газа необходимо:

$$O_2 \quad 1,8710 \cdot 739,21 = 1383,06 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$1383,06 / 22,4 = 61,74 \text{ кмоль/ч};$$

$$61,74 \cdot 32 = 1975,68 \text{ кг/ч};$$

$$N_2 \quad 7,0372 \cdot 739,21 = 5201,97 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$5201,97 / 22,4 = 232,23 \text{ кмоль/ч};$$

$$232,23 \cdot 28 = 6502,44 \text{ кг/ч};$$

$$H_2O \quad 0,2097 \cdot 739,21 = 155,01 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$155,01 / 22,4 = 6,92 \text{ кмоль/ч};$$

$$6,92 \cdot 18 = 124,56 \text{ кг/ч},$$

где 32; 28; 18– молярные массы O_2 , N_2 , H_2O соответственно, г/моль.

При сжигании $739,21 \text{ нм}^3/\text{ч}$ природного газа расход и состав топочных газов будет следующий:

$$CO_2 \quad 0,9554 \cdot 739,21 = 706,24 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$N_2 \quad 7,0485 \cdot 739,21 = 5210,32 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$H_2O \quad 2,0452 \cdot 739,21 = 1511,83 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$CH_4 \quad 0,1040 \cdot 739,21 = 76,88 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Состав и количество топочных газов, образующихся при сжигании $739,21 \text{ нм}^3/\text{ч}$ природного газа

Компонент	CO_2	N_2	H_2O	CH_4	ВСЕГО
нм ³ /ч	706,24	5210,32	1511,83	76,88	7505,27
кмоль/ч	31,53	232,60	67,49	3,43	335,05
кг/ч	1387,32	6512,80	1214,82	54,88	9169,82
об. %	9,41	69,43	20,14	1,02	100,00

Результаты расчетов заносим в таблицы материального и теплового балансов камеры сгорания реактора (табл. 3.50 – 3.53 соответственно).

Таблица 3.50

Материальный баланс камеры сгорания реактора (в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
Воздух, в т.ч.				Топочные газы, в т.ч.							
O ₂	1383,06	20,52	1975,68	22,96	61,74	CO ₂	706,24	9,41	1387,32	15,13	31,53
N ₂	5201,97	77,18	6502,44	75,59	232,23	N ₂	5210,32	69,43	6512,80	71,02	232,60
H ₂ O	155,01	2,30	124,56	1,45	6,92	H ₂ O	1511,83	20,14	1214,82	13,25	67,49
ИТОГО:	6740,04	100,00	8602,68	100,00	300,89	CH ₄	76,88	1,02	54,88	0,60	3,43
Природный газ на сжигание, в т.ч.				ИТОГО: 7505,27 100,00 9169,82 100,00 335,05							
CH ₄	685,91	92,79	489,92	86,36	30,62	Хвостовые газы в реактор каталитической очистки, в т.ч.					
C ₂ H ₆	37,85	5,12	50,70	8,94	1,69	NO	53,37	0,11	71,40	0,12	2,38
C ₃ H ₈	2,88	0,39	5,72	1,01	0,13	O ₂	1213,05	2,50	1732,80	2,85	54,15
C ₄ H ₁₀	1,40	0,19	3,48	0,61	0,06	N ₂	46872,34	96,60	58590,56	96,52	2092,52
C ₅ H ₁₂	1,11	0,15	3,60	0,63	0,05	H ₂ O	383,32	0,79	307,98	0,51	17,11
N ₂	8,35	1,13	10,36	1,83	0,37	ИТОГО:	48522,08	100,00	60702,74	100,00	2166,16
CO ₂	1,70	0,23	3,52	0,62	0,08	Природный газ на восстановление оксидов азота, в т.ч.					
ИТОГО:	739,21	100,00	567,30	100,00	33,00	CH ₄	527,86	92,79	377,12	86,36	23,57
Хвостовые газы после абсорбционной колонны, в т.ч.				ИТОГО: 568,88 100,00 437,06 100,00 25,41							
NO	53,37	0,11	71,40	0,12	2,38	C ₂ H ₆	29,13	5,12	39,00	8,94	1,30
O ₂	1213,05	2,50	1732,80	2,85	54,15	C ₃ H ₈	2,22	0,39	4,40	1,01	0,10
N ₂	46872,34	96,60	58590,56	96,52	2092,52	C ₄ H ₁₀	1,08	0,19	2,90	0,61	0,05
H ₂ O	383,32	0,79	307,98	0,51	17,11	C ₅ H ₁₂	0,85	0,15	2,88	0,63	0,04
ИТОГО:	48522,08	100,00	60702,74	100,00	2166,16	N ₂	6,43	1,13	8,12	1,83	0,29
Природный газ на восстановление оксидов азота, в т.ч.				ИТОГО: 568,88 100,00 437,06 100,00 25,41							
CH ₄	527,86	92,79	377,12	86,36	23,57	ВСЕГО:	56596,23		70309,62		2526,62
C ₂ H ₆	29,13	5,12	39,00	8,94	1,30						
C ₃ H ₈	2,22	0,39	4,40	1,01	0,10						
C ₄ H ₁₀	1,08	0,19	2,90	0,61	0,05						
C ₅ H ₁₂	0,85	0,15	2,88	0,63	0,04						
N ₂	6,43	1,13	8,12	1,83	0,29						
CO ₂	1,31	0,23	2,64	0,62	0,06						
ИТОГО:	568,88	100,00	437,06	100,00	25,41						
ВСЕГО:	56570,21		70309,78		2525,46						

Таблица 3.51

Материальный баланс камеры сгорания реактора (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД				РАСХОД							
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
Воздух, в т.ч.				Топочные газы, в т.ч.							
O ₂	91,28	20,52	130,39	22,96	4,07	CO ₂	46,61	9,41	91,56	15,13	2,08
N ₂	343,33	77,18	429,16	75,59	15,33	N ₂	343,88	69,43	429,84	71,02	15,35
H ₂ O	10,23	2,30	8,22	1,45	0,46	H ₂ O	99,78	20,14	80,18	13,25	4,45
ИТОГО:	444,84	100,00	567,77	100,00	19,86	CH ₄	5,07	1,02	3,62	0,60	0,23
Природный газ на сжигание, в т.ч.				ИТОГО: 495,34 100,00 605,20 100,00 22,11							
CH ₄	45,27	92,79	32,33	86,36	2,02	Хвостовые газы в реактор каталитической очистки, в т.ч.					
C ₂ H ₆	2,50	5,12	3,35	8,94	0,11	NO	3,52	0,11	4,71	0,12	0,16
C ₃ H ₈	0,19	0,39	0,38	1,01	0,01	O ₂	80,06	2,50	114,36	2,85	3,57
C ₄ H ₁₀	0,09	0,19	0,23	0,61	0,004	N ₂	3093,57	96,60	3866,98	96,52	138,11
C ₅ H ₁₂	0,07	0,15	0,24	0,63	0,003	H ₂ O	25,30	0,79	20,33	0,51	1,13
N ₂	0,55	1,13	0,68	1,83	0,02	ИТОГО:	3202,45	100,00	4006,38	100,00	142,97
CO ₂	0,11	0,23	0,23	0,62	0,01	Природный газ на восстановление оксидов азота, в т.ч.					
ИТОГО:	48,78	100,00	37,44	100,00	2,18	CH ₄	34,84	92,79	24,89	86,36	1,556
Хвостовые газы после абсорбционной колонны, в т.ч.				ИТОГО: 37,55 100,00 4640,42 100,00 1,68							
NO	3,52	0,11	4,71	0,12	0,16	C ₂ H ₆	1,92	5,12	2,57	8,94	0,086
O ₂	80,06	2,50	114,36	2,85	3,57	C ₃ H ₈	0,15	0,39	0,29	1,01	0,007
N ₂	3093,57	96,60	3866,98	96,52	138,11	C ₄ H ₁₀	0,07	0,19	0,19	0,61	0,003
H ₂ O	25,30	0,79	20,33	0,51	1,13	C ₅ H ₁₂	0,06	0,15	0,19	0,63	0,003
ИТОГО:	3202,45	100,00	4006,38	100,00	142,97	N ₂	0,42	1,13	0,54	1,83	0,019
Природный газ на восстановление оксидов азота, в т.ч.				ИТОГО: 37,55 100,00 28,84 100,00 1,68							
CH ₄	34,84	92,79	24,89	86,36	1,556	CO ₂	0,09	0,23	0,17	0,62	0,004
C ₂ H ₆	1,92	5,12	2,57	8,94	0,086	ИТОГО:	37,55	100,00	28,84	100,00	1,68
C ₃ H ₈	0,15	0,39	0,29	1,01	0,007	ВСЕГО:	3733,62		4640,43		166,69
C ₄ H ₁₀	0,07	0,19	0,19	0,61	0,003						
C ₅ H ₁₂	0,06	0,15	0,19	0,63	0,003						
N ₂	0,42	1,13	0,54	1,83	0,019						
CO ₂	0,09	0,23	0,17	0,62	0,004						
ИТОГО:	37,55	100,00	28,84	100,00	1,68						
ВСЕГО:	3733,62		4640,43		166,69						

Таблица 3.52

Тепловой баланс камеры сгорания реактора (в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД		РАСХОД			
Статьи прихода	МДж/ч	%	Статьи расхода	МДж/ч	%
1) Тепло, вносимое воздухом	1262,28	3,23	1) Тепло, уносимое топочным газом	5369,95	13,76
2) Тепло, вносимое хвостовыми газами	7177,60	18,39	2) Тепло, уносимое хвостовыми газами	31729,16	81,32
3) Тепло сгорания природного газа	30539,05	78,27	3) Тепло, уносимое природным газом на восстановление оксидов азота	751,13	1,92
4) Тепло, вносимое сжигаемым природным газом	23,71	0,06	4) Теплопотери	1170,63	3,00
5) Тепло, вносимое природным газом на восстановление оксидов азота	18,25	0,05	ВСЕГО:	39020,87	100,00
ВСЕГО:	39020,89	100,00			

Таблица 3.53

Тепловой баланс камеры сгорания реактора (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

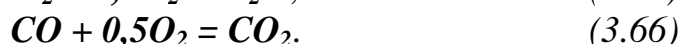
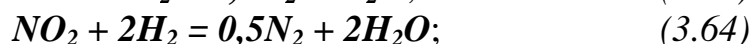
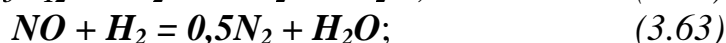
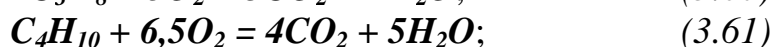
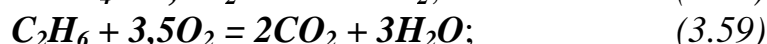
ПРИХОД		РАСХОД			
Статьи прихода	МДж/т	%	Статьи расхода	МДж/т	%
1) Тепло, вносимое воздухом	83,31	3,23	1) Тепло, уносимое топочным газом	354,42	13,76
2) Тепло, вносимое хвостовыми газами	473,72	18,39	2) Тепло, уносимое хвостовыми газами	2094,12	81,32
3) Тепло сгорания природного газа	2015,58	78,27	3) Тепло, уносимое природным газом на восстановление оксидов азота	49,57	1,92
4) Тепло, вносимое сжигаемым природным газом	1,56	0,06	4) Теплопотери	77,26	3,00
5) Тепло, вносимое природным газом на восстановление оксидов азота	1,20	0,05	ВСЕГО:	2575,37	100,00
ВСЕГО:	2575,37	100,00			

Некоторое расхождение балансов объясняется округлением величины расхода природного газа (при сжигании которого в камере сгорания реактора температура хвостовых газов повысится со 112 до 470 °С), определяемой из уравнения теплового баланса.

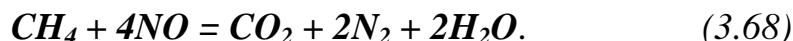
3.8.2. Расчет реактора каталитической очистки

Подогретые хвостовые газы с содержащимся в них природным газом для восстановления оксидов азота после камеры сгорания реактора смешиваются с топочными газами и направляются в реактор каталитической очистки поз. РКО (рис. 2.1, 2.14). Процесс каталитической очистки хвостовых газов основан на восстановлении оксидов азота до элементарного азота метаном. Концентрация оксидов азота в очищенных хвостовых газах должна быть не более 0,005 об. % (0,1 г/м³), а монооксида углерода – не более 0,1 об. %. Температура стенки корпуса реактора не должна превышать 200°С.

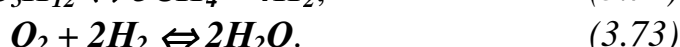
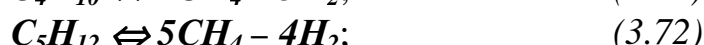
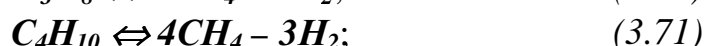
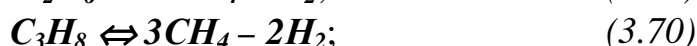
В реакторе на катализаторе возможно протекание следующих реакций:



Для упрощения расчета можно рассматривать лишь две основные суммарные реакции:



Исходя из этого, реагенты, участвующие в реакциях (3.58) – (3.66), нужно расписать на вещества, участвующие в расчетных уравнениях (3.67) – (3.68):



Примем, что расход природного газа, подаваемого на каталитическое восстановление оксидов азота до элементарного азота, составляет X нм³/ч.

Состав природного газа, об. %

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	N_2	CO_2
92,79	5,12	0,39	0,19	0,15	1,13	0,23

С учетом гомологов в X нм³/ч природного газа содержится метана (согласно уравнениям (3.69) – (3.72)):

$$V_{CH_4} = X \cdot 0,9279 + X \cdot 0,0512 \cdot 2 + X \cdot 0,0039 \cdot 3 + X \cdot 0,0019 \cdot 4 + X \cdot 0,0015 \cdot 5 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Тогда в газе, поступающем в реактор каталитической очистки, содержится метана:

$$V_{CH_4} = (X \cdot 0,9279 + X \cdot 0,0512 \cdot 2 + X \cdot 0,0039 \cdot 3 + X \cdot 0,0019 \cdot 4 + X \cdot 0,0015 \cdot 5) + 76,88 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Согласно уравнениям (3.69) – (3.73) в газе, поступающем в реактор каталитической очистки, содержится кислорода:

$$V_{O_2} = (X \cdot 0,0512 + X \cdot 0,0039 \cdot 2 + X \cdot 0,0019 \cdot 3 + X \cdot 0,0015 \cdot 4) 0,5 + 1213,05 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Согласно уравнению реакции (3.67) мольное соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2$ составляет 0,5. Однако для поддержания в реакторе каталитической очистки восстановительной среды данное соотношение поддерживается в пределах 0,55-0,56. Тогда можно записать:

$$\frac{V_{\text{CH}_4}}{V_{O_2}} = \frac{(X \cdot 0,9279 + X \cdot 0,0512 \cdot 2 + X \cdot 0,0039 \cdot 3 + X \cdot 0,0019 \cdot 4 + X \cdot 0,0015 \cdot 5) + 76,88}{(X \cdot 0,0512 + X \cdot 0,0039 \cdot 2 + X \cdot 0,0019 \cdot 3 + X \cdot 0,0015 \cdot 4) 0,5 + 1213,05} = 0,55$$

Решая это уравнение относительно X , получаем, что расход природного газа, подаваемого на каталитическое восстановление оксидов азота до элементарного азота, составляет **568,88 нм³/ч**.

Таблица 3.54

Состав и расход природного газа, подаваемого на каталитическое восстановление оксидов азота до элементарного азота

Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
CH_4	527,86	92,79	377,12	86,36	23,57
C_2H_6	29,13	5,12	39,00	8,94	1,30
C_3H_8	2,22	0,39	4,40	1,01	0,10
C_4H_{10}	1,08	0,19	2,90	0,61	0,05
C_5H_{12}	0,85	0,15	2,88	0,63	0,04
N_2	6,43	1,13	8,12	1,83	0,29
CO_2	1,31	0,23	2,64	0,62	0,06
ВСЕГО:	568,88	100,00	437,06	100,00	25,41

Тогда согласно табл. 3.50 и 3.54 расход газа на входе в реактор каталитической очистки составит:

$$V_{NO}^{ex} = 53,37 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$V_{O_2}^{ex} = 1213,05 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$V_{\text{CH}_4}^{ex} = 76,88 + 527,86 = 604,74 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$V_{\text{C}_2\text{H}_6}^{ex} = 29,13 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$V_{\text{C}_3\text{H}_8}^{ex} = 2,22 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$V_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^{ex} = 1,08 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$V_{\text{C}_5\text{H}_{12}}^{ex} = 0,85 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$V_{\text{N}_2}^{ex} = 5210,32 + 46872,34 + 6,43 = 52089,09 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^{ex} = 1511,83 + 383,32 = 1895,15 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$V_{\text{CO}_2}^{ex} = 706,24 + 1,31 = 707,55 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

$$\text{Всего:} \quad 56596,23 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Таблица 3.55

Расход и состав газа на входе в реактор каталитической очистки

Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NO	53,37	0,09	71,40	0,10	2,38
O ₂	1213,05	2,14	1732,80	2,46	54,15
CH ₄	604,74	1,07	432,00	0,61	27,00
C ₂ H ₆	29,13	0,05	39,00	0,06	1,30
C ₃ H ₈	2,22	0,004	4,40	0,006	0,10
C ₄ H ₁₀	1,08	0,002	2,90	0,004	0,05
C ₅ H ₁₂	0,85	0,002	2,88	0,004	0,04
N ₂	52089,09	92,04	65111,48	92,61	2325,41
H ₂ O	1895,15	3,35	1522,80	2,17	84,60
CO ₂	707,55	1,25	1389,96	1,98	31,59
ИТОГО:	56596,23	100,00	70309,62	100,00	2526,62

Поскольку для расчета процесса каталитической очистки хвостовых газов от оксидов азота рассматриваются две основные суммарные реакции (3.67) и (3.68), то с использованием уравнений (3.69) – (3.73) необходимо выполнить пересчет расхода и состава газа на вещества, участвующие в реакциях (3.67) и (3.68).

Массовый расход:

углеводородов (в пересчете на CH₄)

$$m_{CH_4}^{ex} = 432,00 + (39,00 \cdot 2/30 + 4,40 \cdot 3/44 + 2,90 \cdot 4/58 + 2,88 \cdot 5/72) \cdot 16 = 484,80 \text{ кг/ч};$$

O₂

$$m_{O_2}^{ex} = 1732,80 + ((39,00/30 + 4,40 \cdot 2/44 + 2,90 \cdot 3/58 + 2,88 \cdot 4/72) \cdot 2) \cdot 32/2/2 = 1761,76 \text{ кг/ч};$$

H₂O

$$m_{H_2O}^{ex} = 1522,80 - ((39,00/30 + 4,40 \cdot 2/44 + 2,90 \cdot 3/58 + 2,88 \cdot 4/72) \cdot 2) \cdot 18/2 = 1490,22 \text{ кг/ч},$$

где 16; 30; 44; 58; 72; 2; 18; 32 – молярные массы CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, H₂, H₂O, O₂ соответственно, г/моль.

Таблица 3.56

Расход и состав газа на входе в реактор каталитической очистки
(в пересчете на вещества, участвующие в реакциях (3.67) и (3.68))

Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NO	53,37	0,09	71,40	0,10	2,38
O ₂	1233,34	2,18	1761,76	2,51	55,06
CH ₄	678,72	1,20	484,80	0,69	30,30
N ₂	52089,09	92,00	65111,48	92,60	2325,41
H ₂ O	1854,50	3,28	1490,22	2,12	82,79
CO ₂	707,55	1,25	1389,96	1,98	31,59
ИТОГО:	56616,57	100,00	70309,62	100,00	2527,53

Степень восстановления оксидов азота в реакторе составляет 95,00 %. Тогда по уравнению реакции (3.68) расходуется

$$NO \quad 71,40 \cdot 0,95 = 67,83 \text{ кг/ч};$$

$$CH_4 \quad 67,83 \cdot 16 / 30 / 4 = 9,04 \text{ кг/ч};$$

образуется

$$CO_2 \quad 67,83 \cdot 44 / 30 / 4 = 24,87 \text{ кг/ч};$$

$$N_2 \quad 67,83 \cdot 28 \cdot 2 / 30 / 4 = 31,65 \text{ кг/ч};$$

$$H_2O \quad 67,83 \cdot 18 \cdot 2 / 30 / 4 = 20,35 \text{ кг/ч},$$

где 16; 30; 44; 28; 18– молярные массы CH_4 , NO , CO_2 , N_2 , H_2O соответственно, г/моль.

По уравнению реакции (3.67) расходуется

$$O_2 \quad 1761,76 \text{ кг/ч}$$

$$CH_4 \quad 1761,76 \cdot 16 / 32 / 2 = 440,44 \text{ кг/ч};$$

образуется

$$CO_2 \quad 1761,76 \cdot 44 / 32 / 2 = 1211,21 \text{ кг/ч};$$

$$H_2O \quad 1761,76 \cdot 18 \cdot 2 / 32 / 2 = 990,99 \text{ кг/ч}.$$

В очищенных выхлопных газах содержится:

$$NO \quad 71,40 - 67,83 = 3,57 \text{ кг/ч};$$

$$O_2 \quad 1761,76 - 1761,76 = 0,00 \text{ кг/ч}$$

$$CH_4 \quad 484,80 - 9,04 - 440,44 = 35,32 \text{ кг/ч};$$

$$N_2 \quad 65111,48 + 31,65 = 65143,13 \text{ кг/ч};$$

$$H_2O \quad 1490,22 + 20,35 + 990,99 = 2501,56 \text{ кг/ч}.$$

$$CO_2 \quad 1389,96 + 24,87 + 1211,21 = 2626,04 \text{ кг/ч}.$$

Результаты расчетов заносим в таблицы материального баланса реактора каталитической очистки (табл. (3.57) – (3.58)).

Таблица 3.57

Материальный баланс реактора каталитической очистки (в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД						РАСХОД					
Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
Топочные газы, в т.ч.						Очищенные хвостовые газы в ГТТ, в т.ч.					
CO ₂	706,24	9,41	1387,32	15,13	31,53	NO	2,69	0,005	3,57	0,005	0,12
N ₂	5210,32	69,43	6512,80	71,02	232,60	CH ₄	49,50	0,09	35,32	0,05	2,21
H ₂ O	1511,83	20,14	1214,82	13,25	67,49	N ₂	52114,50	92,04	65143,13	92,65	2326,54
CH ₄	76,88	1,02	54,88	0,60	3,43	H ₂ O	3113,15	5,50	2501,56	3,56	138,98
ВСЕГО:	7505,27	100,00	9169,82	100,00	335,05	CO ₂	1336,83	2,36	2626,04	3,73	59,68
Хвостовые газы, в т.ч.						ИТОГО:	56616,67	100,00	70309,62	100,00	2527,53
NO	53,37	0,11	71,40	0,12	2,38						
O ₂	1213,05	2,50	1732,80	2,85	54,15						
N ₂	46872,34	96,60	58590,56	96,52	2092,52						
H ₂ O	383,32	0,79	307,98	0,51	17,11						
ВСЕГО:	48522,08	100,00	60702,74	100,00	2166,16						
Природный газ на восстановление оксидов азота, в т.ч.											
CH ₄	527,86	92,79	377,12	86,36	23,57						
C ₂ H ₆	29,13	5,12	39,00	8,94	1,30						
C ₃ H ₈	2,22	0,39	4,40	1,01	0,10						
C ₄ H ₁₀	1,08	0,19	2,90	0,61	0,05						
C ₅ H ₁₂	0,85	0,15	2,88	0,63	0,04						
N ₂	6,43	1,13	8,12	1,83	0,29						
CO ₂	1,31	0,23	2,64	0,62	0,06						
ВСЕГО:	568,88	100,00	437,06	100,00	25,41						
ИТОГО:	56596,23		70309,62		2526,62						

Таблица 3.58

Материальный баланс реактора каталитической очистки (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД						РАСХОД					
Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т	Компонент	нм ³ /т	об. %	кг/т	мас. %	кмоль/т
<i>Топочные газы, в т.ч.</i>						<i>Очищенные хвостовые газы в ГТТ, в т.ч.</i>					
CO ₂	46,61	9,41	91,56	15,13	2,08	NO	0,18	0,005	0,24	0,005	0,01
N ₂	343,88	69,43	429,84	71,02	15,35	CH ₄	3,27	0,09	2,33	0,05	0,15
H ₂ O	99,78	20,14	80,18	13,25	4,45	N ₂	3439,56	92,04	4299,44	92,65	153,55
CH ₄	5,07	1,02	3,62	0,60	0,23	H ₂ O	205,47	5,50	165,10	3,56	9,17
ВСЕГО:	495,34	100,00	605,20	100,00	22,11	CO ₂	88,23	2,36	173,31	3,73	3,94
<i>Хвостовые газы, в т.ч.</i>						ИТОГО:	3736,71	100,00	4640,42	100,00	166,82
NO	3,52	0,11	4,71	0,12	0,16						
O ₂	80,06	2,50	114,36	2,85	3,57						
N ₂	3093,57	96,60	3866,98	96,52	138,11						
H ₂ O	25,30	0,79	20,33	0,51	1,13						
ВСЕГО:	3202,45	100,00	4006,38	100,00	142,97						
<i>Природный газ на восстановление оксидов азота, в т.ч.</i>											
CH ₄	34,84	92,79	24,89	86,36	1,56						
C ₂ H ₆	1,92	5,12	2,57	8,94	0,09						
C ₃ H ₈	0,15	0,39	0,29	1,01	0,01						
C ₄ H ₁₀	0,07	0,19	0,19	0,61	0,00						
C ₅ H ₁₂	0,06	0,15	0,19	0,63	0,00						
N ₂	0,42	1,13	0,54	1,83	0,02						
CO ₂	0,09	0,23	0,17	0,62	0,00						
ВСЕГО:	37,55	100,00	28,84	100,00	1,68						
ИТОГО:	3735,34		4640,42		166,76						

Тепловой расчет реактора каталитической очистки

Целью теплового расчета реактора каталитической очистки является определение количества тепла, выделяющегося в результате протекания экзотермических реакций, и температуры очищенных хвостовых газов на выходе из реактора.

Приход тепла

В реактор каталитической очистки тепло вносится топочными газами, подогретыми неочищенными хвостовыми газами, природным газом для восстановления оксидов азота, а также выделяется в результате протекания экзотермических реакций.

Тепло, вносимое в реактор каталитической очистки

- 1) топочными газами,
- 2) подогретыми неочищенными хвостовыми газами и
- 3) природным газом для восстановления оксидов азота,

было определено ранее при расчете камеры сгорания реактора и равно

- 1) 5369954,08 кДж/ч;
- 2) 31729155,87 кДж/ч;
- 3) 751126,40 кДж/ч

соответственно.

4) Тепло, выделяющееся в реакторе каталитической очистки в результате протекания экзотермических реакций.

$$Q_{x,p} = \sum (\Delta_f H^0(298)_i \cdot n_i^K) - \sum (\Delta_f H^0(298)_i \cdot n_i^H),$$

здесь $\Delta_f H^0(298)_i$ – изменение стандартной энтальпии при образовании i -го вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101,325 кПа (1 атм) и 298 К (25 °С), кДж/моль; n_i^H , n_i^K – начальные и конечные количества i -го вещества, моль.

Изменение стандартной энтальпии при образовании вещества [6].

Вещество	NO	NO ₂	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO
$\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль	91,26	34,19	-241,81	-393,51	-74,85	-84,67	-103,85	-126,15	-146,44	-110,53

Используя данные, представленные в табл. 3.59, можно рассчитать, что $Q_{x,p} = 22421418,70$ кДж/ч.

Общий приход тепла.

$$Q_{\text{прих}} = 5369954,08 + 31729155,87 + 751126,40 + 22421418,70 = 60271655,05 \text{ кДж/ч.}$$

Расход тепла

Из реактора каталитической очистки тепло уносится очищенными хвостовыми газами, а также происходят частичные потери тепла в окружающую среду через стенку аппарата. Если не учитывать теплотери, то количество тепла, уносимого очищенными хвостовыми газами равно общему приходу тепла в реактор.

Кроме того, количество тепла, уносимого очищенными хвостовыми газами, может быть рассчитано по формуле:

$$Q_{x.2}^{6blX} = \sum \left((c_p)_i (t_{x.2}^{6blX}) \cdot n_{i,x.2}^{6blX} \right) t_{x.2}^{6blX},$$

где $(c_p)_i (t_{x.2}^{6blX})$ – теплоемкость i -го компонента хвостового газа при температуре $t_{x.2}^{6blX}$, Дж/(моль·К); $n_{i,x.2}^{6blX}$ – количество i -го компонента хвостового газа, кмоль/ч; $t_{x.2}^{6blX}$ – температура хвостовых газов на выходе из реактора, °С;

Зная количества компонентов хвостового газа (табл. 3.59), а также средние теплоемкости компонентов (Дж/(моль·К)) в интервале температур $0 \div t$ °С (уравнения (3.7) – (3.10), (3.52), (3.57)), количество тепла, уносимое хвостовыми газами, может записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} 60271655,05 = & ((29,33+0,003855 (t_{x.2}^{6blX} + 273) - 58660 / (t_{x.2}^{6blX} + 273)^2) 0,12 + \\ & + (14,32+0,07466 (t_{x.2}^{6blX} + 273) - 0,00001743 \cdot (t_{x.2}^{6blX} + 273)^2) 2,21 + \\ & + (27,88+0,00427 (t_{x.2}^{6blX} + 273)) 2326,54 + \\ & + (30,00+0,01071 (t_{x.2}^{6blX} + 273) + 33000 / (t_{x.2}^{6blX} + 273)^2) 138,98 + \\ & + (44,14+0,00904 (t_{x.2}^{6blX} + 273) - 854000 / (t_{x.2}^{6blX} + 273)^2) 59,68) t_{x.2}^{6blX} \end{aligned}$$

Решая это уравнение относительно $t_{x.2}^{6blX}$, можно определить температуру очищенного хвостового газа на выходе из реактора каталитической очистки, которая составляет 721 °С.

Тогда теплоемкости компонентов хвостового газа на выходе из реактора каталитической очистки (согласно уравнениям (3.7) – (3.10), (3.52), (3.57)) составят, Дж/(моль·К):

NO	NO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O	CO ₂
33,102	50,814	71,311	32,124	40,679	52,261

Результаты расчетов заносим в табл. 3.59.

Таблица 3.59

Тепловой баланс процесса каталитической очистки хвостовых газов от оксидов азота
(в расчете на часовую производительность)

ПРИХОД		РАСХОД	
Статьи прихода	МДж/ч	Статьи расхода	МДж/ч
	%		%
1) Тепло, вносимое топочными газами	5369,95	1) Тепло, уносимое очищенными хвостовыми газами	60271,66
2) Тепло, вносимое подогревателями неочищенными хвостовыми газами	31729,16	ВСЕГО:	60271,66
3) Тепло, вносимое природным газом для восстановления оксидов азота	751,13		
4) Тепло химической реакции	22421,42		
ВСЕГО:	60271,66		100,00

Таблица 3.60

Тепловой баланс процесса каталитической очистки хвостовых газов от оксидов азота
(в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты)

ПРИХОД		РАСХОД	
Статьи прихода	МДж/т	Статьи расхода	МДж/т
	%		%
1) Тепло, вносимое топочными газами	354,42	1) Тепло, уносимое очищенными хвостовыми газами	3977,92
2) Тепло, вносимое подогревателями неочищенными хвостовыми газами	2094,12	ВСЕГО:	3977,92
3) Тепло, вносимое природным газом для восстановления оксидов азота	49,57		
4) Тепло химической реакции	1479,81		
ВСЕГО:	3977,92		100,00

Глава 4. Совершенствование производства азотной кислоты

4.1. Катализаторные сетки для окисления аммиака

На смену применяемым в течение длительного времени сеткам с диаметром проволоки 0,092 мм, размером стороны ячейки 0,22 мм и числом ячеек 1024 шт./см² (рис. 1.5) были разработаны вязаные катализаторы с более сложным плетением, основными преимуществами которых являются:

- увеличение поверхности катализатора;
- увеличение степени конверсии и производительности;
- снижение «проскока» аммиака;
- повышение прочности на разрыв;
- уменьшение вероятности аварий;
- увеличение срока пробега;
- снижение потерь металла;
- возможность моделирования индивидуальных конструктивных решений для конкретного агрегата.

Вязаные катализаторы имеют объемную, рыхлую структуру, поэтому реагентный газ легко взаимодействует с ними. Улучшение каталитических характеристик вязаных катализаторов достигается за счет неплотного плетения, но при этом не требуется увеличения количества сеток, необходимых для того, чтобы достичь эквивалентного веса. Важной особенностью вязаного материала является то, что в отличие от тканой сетки, точки пересечения проволок более доступны для столкновения с газом. Потеря каталитической площади на тканой сетке из-за экранирования (маскирования) на точках пересечения составляет 10% от общей теоретически имеющейся площади. Таким образом, стало возможным использовать более легкие по весу вязаные пакеты, для достижения одинаковых результатов.

Отличие вязаных сеток от тканых состоит в том, что, как правило, они изготавливаются из более тонкой проволоки (обычно отечественные тканые сетки изготавливаются из проволоки диаметром 0,092 мм). Следовательно, вязаные сетки имеют меньший вес. Вязаные катализаторные сетки могут изготавливаться различных типов. В результате пакеты сеток приобретают значительно большую реакционную поверхность и высокую эластичность, что приводит к улучшению основных эксплуатационных характеристик.

Компания «Джонсон Матти» разработала технологию вязаных сеток в 1990 году как альтернативу технологии тканых сеток [10]. Внедрение этой технологии изменило промышленные стандарты, принесло преимущества лучшего распределения металла и большей площади поверхности, что повлекло увеличение степени конверсии. В настоящее время разработано несколько типов вязаных сеток.

«Нитро-Лок»

Данный тип катализаторных сеток предназначен для установок, на которых главным требованием является прочность и эксплуатационная гибкость. Особая прочность вязаной структуры достигается за счет сокращения цен-

тральной петли и создания более равномерной структуры, что увеличивает прочностные характеристики на 40 %. Преимуществом «Нитро-Лок» перед другими катализаторами является то, что он сохраняет способность к растяжению, хотя при этом обладает повышенной сопротивляемостью перемещению ячеек сетки в первых фазах смещения. При этом катализаторная сетка сохраняет свою развитую структуру. Это явное преимущество для агрегатов, на которых возможны незапланированные остановки, сопровождающиеся резкими перепадами давления. «Нитро-Лок» предназначается преимущественно для использования в агрегатах под средним и высоким давлением.

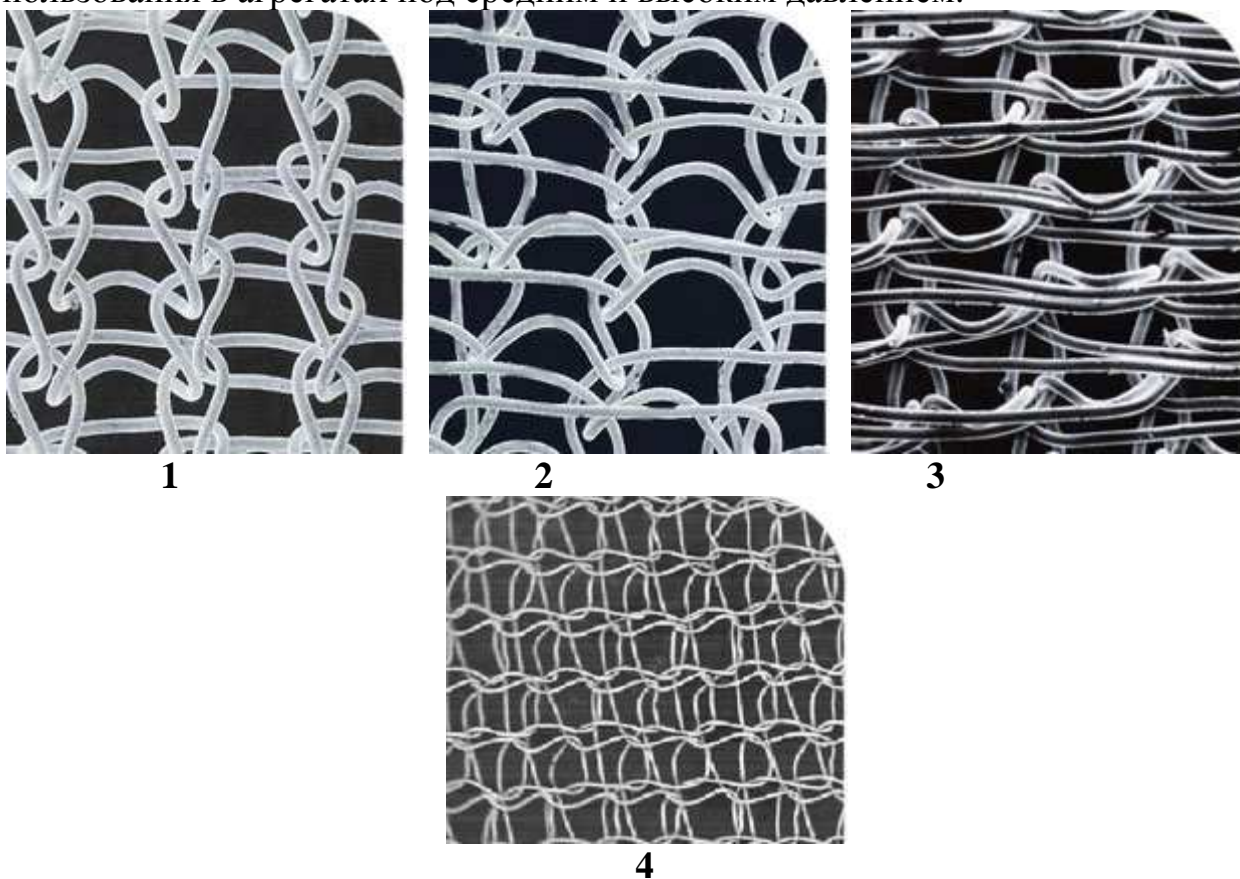


Рис. 4.1. Вязаные катализаторные сетки производства компании ”Джонсон Матти”. 1– Нитро-Лок; 2– Про-Лок.; 3– Хай-Лок.; 4– Про-лайт «Про-Лок»

«Про-Лок» был специально разработан для использования в установках, работающих под низким и атмосферным давлением. Использование стандартных видов вязаных катализаторов может приводить к проскоку аммиака и последующему образованию нитрата аммония. Причиной этого процесса является то, что в стандартных катализаторах доля открытой поверхности значительно выше. Так, в тканых она составляет ~ 65 %, в традиционных вязаных ~ 74 %, а конструкция «Про-Лок» обеспечивает уменьшение открытой поверхности до 55 %. Важно, чтобы для избежания проскока аммиака поверхностная реакция была практически мгновенной. Использование сетки типа «Про-Лок» с высокой степенью эффективности обеспечивает это условие, увеличивая время контакта и, следовательно, степень конверсии.

«Хай-Лок»

Условия эксплуатации установок по производству азотной кислоты под высоким давлением значительно отличаются от условий эксплуатации установок под средним и низким давлением. Они обуславливают более высокие скорости движения газов, укороченные пробеги, снижение степени конверсии аммиака и повышение потерь металла. Катализатор «Хай-Лок» предназначен для минимизации действия вышеперечисленных негативных факторов на установках высокого давления.

«Хай-Лок» обычно эффективно используют в сочетании с сетками «Нитро-Лок». Сетку «Хай-Лок» устанавливают первой в пакете. Благодаря более глубоко развитой структуре, катализатор «Хай-Лок» улучшает конверсию за счет увеличения степени взаимодействия газа на единицу сечения контактного аппарата. Это достигается за счет снижения линейной скорости потока газа и увеличения возможности контакта газа с поверхностью катализатора. Общие потери металла катализатора зависят от давления, температуры и линейной скорости потока газа. Поскольку сетка «Хай-Лок» снижает линейную скорость, также снижается и степень потерь металла. Таким образом, увеличивается степень конверсии аммиака в оксиды азота с увеличением срока службы катализатора.

«Про-Лайт»

«Про-Лайт» обеспечивают такую же плотность как «Про-Лок», однако с использованием проволоки большего сечения без увеличения стоимости вложения.

«Эко-Кат»

«Эко-Кат» содержит в катализаторном пакете сетки с высоким содержанием палладия с целью снижения вложения платины (при сохранении степени конверсии).

В России вязанные катализаторные сетки для азотной промышленности из сплавов на основе платины с марта 2004 года выпускает «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова» (ОАО «Красцветмет») [11-12]. Данная технология была закуплена у английской фирмы «Джонсон Матти», лидера мирового рынка. Выпускается три вида плетения сеток, которые специально спроектированы для максимальной эффективности проведения процессов окисления аммиака:

- «Нитро-Лок»;
- «Про-Лок»;
- «Хай-Лок».

В качестве сырья используются аффинированные металлы, что повышает прочностные характеристики конечного продукта: платина – 99,95 %; палладий – 99,95 %; родий – 99,95 %.

При изготовлении используются шесть базовых сплавов.

Сплав Pt/Rh-95/5 – наиболее эффективен для получения высокого показателя конверсии, однако его прочностные характеристики наименьшие во всей линейке предлагаемых сплавов.

Сплав Pt/Rh-92/8 – обладает повышенной прочностью и достаточно высокой конверсионной способностью.

Сплав Pt/Rh-90/10 – обладает максимальной прочностью из всех имеющихся сплавов, особенно устойчив при повышенных температурах.

Сплав Pt/Pd/Rh-90/5/5 – удачно сочетает в себе хорошие прочностные характеристики и высокий уровень конверсионной способности.

Сплав Pt/Pd/Rh/81/16/3 – наиболее широко используемый в настоящее время; сетки, изготовленные из этого сплава, устанавливаются внизу пакета; позволяет оптимизировать стоимость каталитического пакета, является аналогом сплава **Pt/Pd/Rh/Ru/81/15/3,5/0,5**.

Как базовые для изготовления каталитических сеток предлагаются три диаметра проволоки – 60, 76,82 мкм. Но для оптимизации пакета возможно получение любого диаметра проволоки в диапазоне 50-92 мкм. Номинальный допуск составляет $\pm 0,3$ мкм.

Максимальный диаметр сетки, которую можно изготовить без соединительного шва, – 2 300 мм. Сетки большего диаметра имеют соединительный шов шириной 10-12 мм, прокованный в пламени водородной горелки. Сами сетки изготавливаются с допуском ± 5 мм к общему диаметру сетки. Край сетки расклепывается в пламени водородной горелки, что исключает возможность ее осыпания по краям и соответственно не требует оставлять широкий край на подвороты. В технологическом процессе производства используется полимерная нить, которая растворяется в кислотах, и после промывки сетка направляется на выжигание в пламени водородной горелки. Данная операция одновременно является химической активацией сетки, что позволяет сразу устанавливать ее в агрегат без дополнительной активирующей химической или термической обработки.

Компании “Джонсон Матти” и ОАО «Красцветмет» производят также сетки для улавливания платины на основе палладия, которые широко используются с момента их разработки в конце 1960-х гг. [10-12]. Со времени внедрения их состав постепенно несколько изменился. Первоначальный сплав 20 % золото– 80% палладий был в последствии заменен либо чистым палладием, либо сплавом, содержащим 95 мас. % палладия. Вначале степень улавливания платины составляла обычно 50-70 %, однако сегодня на большинстве установок достигаются показатели 70-80 %. Этот результат зависит от состояния агрегата, его параметров и способности выдерживать перепад давления в связи с установкой уловительных сеток. Перепад давления может быть проблемой для агрегатов под высоким давлением, в связи с чем желаемые степени улавливания могут быть недостижимы.

ОАО «Красцветмет» выпускает как индивидуальные палладиевые сетки (95 % Pd) из сплавов Pd-Au, Pd-Ni, Pd-W, так и полностью собранные системы, которые обеспечивают быструю установку и снятие, а также большую простоту обращения и транспортировки на производственную площадку.

Варианты формирования пакетов для улавливания.

Каждая палладиевая сетка может быть разделена высокотемпературной стальной сеткой из сплава фехраль (Fe-Al-Cr).

Две используемые стандартные разделительные сетки имеют следующую спецификацию:

тип А: 200 ячеек/см², диаметр проволоки 0,18 мм;

тип Б: 49 ячеек/см², диаметр проволоки 0,42 мм.

22 % Cr, 4,5 % Al, остальное Fe.

Конструкция пакета и количество уловительных сеток в нем зависят от следующих критериев:

потери металла – мг/т;

объем производства (100 % азотной кислоты) – т/сутки;

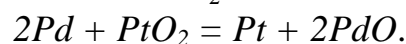
срок пробега – дней;

диаметр контактного аппарата – мм;

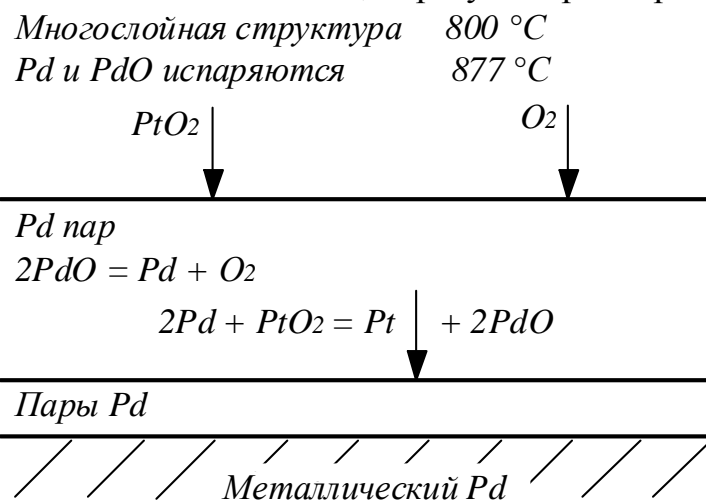
рабочее давление – МПа.

Уловительный пакет при его установке дополнительно помогает работе катализатора, обеспечивая лучшие эксплуатационные характеристики во время работы установки. Образование потерь металла в процессе производства происходит по следующему механизму: в процессе окисления аммиака платина теряется в основном за счет процесса испарения, однако механические потери также могут быть важной составляющей общих потерь. Степень механических потерь зависит от состояния установки. В среднем на них приходится от 20 до 25 % общих потерь.

Палладий окисляется при температурах ниже 750 °С и восстанавливается при более высоких температурах до металла.



Оксид платины (PtO₂), утерянный из каталитических сеток, восстанавливается в металлическую платину и осаждается на поверхности палладиевых сеток. Платина сплавляется с палладием, образуя твердый раствор.



Оксид родия (Rh₂O₃) уносится с поверхности в значительно меньших объемах и накапливается на поверхности уловителя механически.

Разработкой и производством каталитических систем для окисления аммиака в производстве азотной кислоты в России занимается также ОАО «ЕЗОЦМ» («Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов») [13-14]. Работы по усовершенствованию этой продукции и расширению ее ассортимента здесь ведутся по следующим направлениям [13-14]:

- выпуск сеток из сплава Pd-10% Au для улавливания платины, испаряющейся с катализатора;
- электрохимическая активация поверхности каталитических сеток;
- производство пакетов для улавливания платины. Конструкция пакета зависит от типа аппарата окисления аммиака;
- производство вязаных каталитических сеток;
- разработка каталитических систем, для конкретных агрегатов с учетом требований потребителей к составу сплавов и сроку эксплуатации.

Химический состав сплавов, используемых для изготовления каталитических и улавливающих сеток, приведен в табл. 4.1.

Таблица 4.1

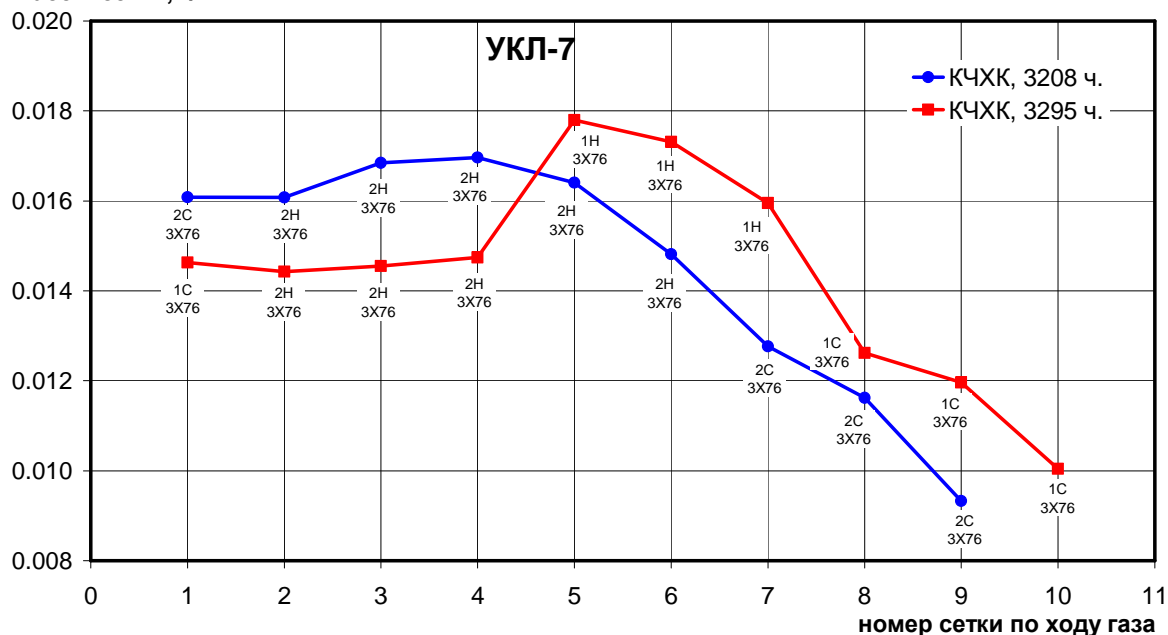
Химический состав сплавов, используемых ОАО «ЕЗОЦМ» для изготовления каталитических и улавливающих сеток (основные компоненты) [13-14]

№ п/п	Марка сплава	Химический состав, %					
		Pt	Pd	Rh	Ru	W	Y
1.	ПлПдРд-4-3,5	92,5±0,3	4,0±0,2	3,5±0,2			
2.	ПлПдРдРу-15-3,5-0,5	81,0±0,7	15,0±0,5	3,5±0,4	0,5±0,3		
3.	ПлРд-7,5	92,5±0,3		7,5±0,2			
4.	ПлРд-5	95,0±0,3		5,0±0,3			
5.	ПлРд-8	92,0±0,2		8,0±0,2			
6.	ПлРд-10	90,0±0,3		10,0±0,3			
7.	ПлПдРд-5-5	90,0±0,3	5,0±0,2	5,0±0,2			
8.	ПдВ-5		94,0-95,5			4,30-5,97	0,03-0,20

В России для окисления аммиака на агрегатах высокого давления УКЛ-7 (7,3 атм) и среднего давления АК-72 (3,5 атм) применяется каталитическая сетка из сплава №2, на агрегатах низкого давления (1 атм) – из сплава № 1. В агрегатах получения синильной кислоты и гидросиламисульфата используется катализатор состава № 3. За рубежом изготавливаются сетки из сплавов № 4-7. Сплав № 8 на основе палладия применяется для сеток, улавливающих платину.

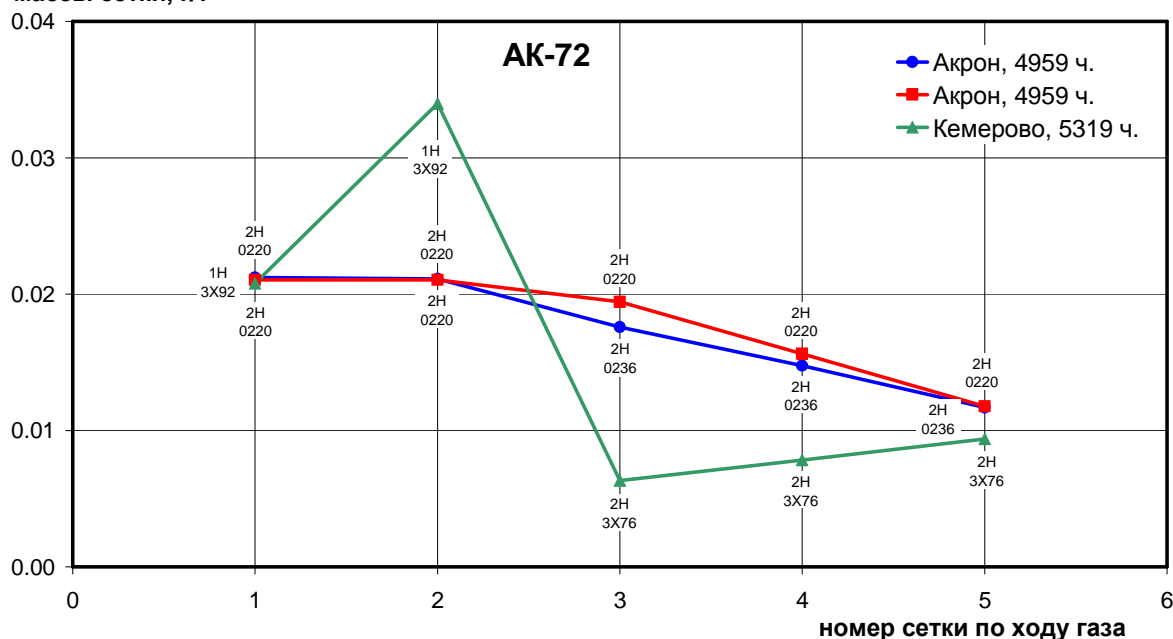
Сплав №2 (ПлПдРдРу-15-3,5-05) с высоким содержанием палладия имеет существенные преимущества. Как известно, палладий повышает прочность платинового сплава, замедляет развитие его поверхности и снижает потери массы катализатора в процессе эксплуатации. На рис. 4.2 приведена зависимость удельных потерь массы каталитических сеток от их расположения в пакете на агрегатах УКЛ-7 (рис. 4.2, а) и АК-72 (рис. 4.2, б). Пакеты были сформированы из каталитических сеток, изготовленных из двух сплавов №1 и №2 с разным содержанием палладия. На графиках рядом с каждой точкой обозначен номер сплава, история сетки на момент установки и тип сетки.

**Удельные потери
массы сетки, г/т мнг**



а

**Удельные потери
массы сетки, г/т**



б

Рис. 4.2. Зависимость удельных потерь массы катализаторных сеток в результате эксплуатации на агрегатах УКЛ-7 (а) и АК-72 (б) от их расположения в пакете:

1 – сплав ПлПдРд-4-3,5; 2 – сплав ПлПдРдРу-15-3,5-0,5.

Н – сетка новая; С – сетка, бывшая в употреблении.

0220 – сетка тканая №0220 из проволоки диаметром 0,092 мм;

0236 – сетка тканая №0236 из проволоки диаметром 0,076 мм;

3X92 – сетка вязаная из проволоки диаметром 0,092 мм;

3X76 – сетка вязаная из проволоки диаметром 0,076 мм.

Видно, что на катализаторных сетках из сплава №1 (ПлПдРд-4-3,5) потери существенно выше, чем на сетках из сплава №2 (ПлПдРдРу-15-3,5-0,5). Для агрегата УКЛ-7 (рис. 4.2, а) эта разница составляет до 21%, на агрегате АК-72 – до 60%. Кроме того, палладий значительно легче и дешевле платины. Поэтому в России на агрегатах большой производительности (УКЛ-7 и АК-72) с высокой нагрузкой на катализатор применяют сплав с 15% Pd (№ 2).

К недостаткам сплава №2 следует отнести то, что палладий уступает платине по каталитической активности и увеличение его содержания в сплаве катализатора повышает температуру начала реакции окисления аммиака и затрудняет пуск (розжиг) катализатора.

Для облегчения запуска сеток с высоким содержанием палладия на ОАО «ЕЗОЦМ» внедрен метод их электрохимической активации, который позволяет выпускать катализаторные сетки с очищенной и увеличенной в 10 раз поверхностью, с повышенным содержанием на ней платины. Развитие поверхности и ее обогащение платиной идет на наноуровне и не отражается на сроке эксплуатации сеток. Такая сетка не требует дополнительной обработки перед установкой и за счет высокой каталитической активности обеспечивает выход контактного аппарата на максимальную конверсию за 8-10 часов вместо 6-8 суток.

На рис. 4.3 [13-14] приведены фотографии тканой и вязаной катализаторных сеток из сплава марки ПлПдРдРу-15-3,5-0,5 после эксплуатации на агрегате УКЛ-7 в течение 2920 и 2885 часов соответственно.

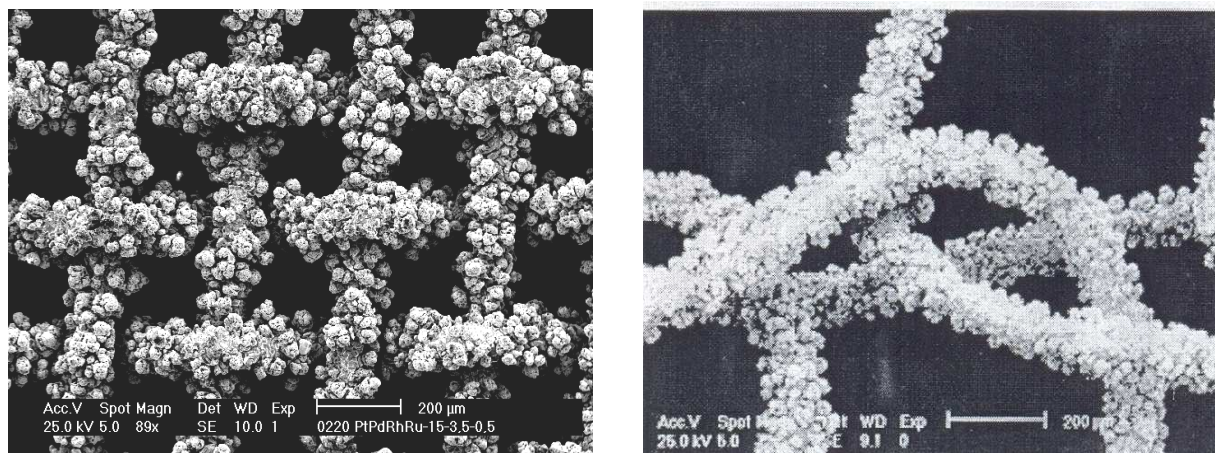


Рис. 4.3. Структура тканой и вязаной катализаторных сеток из сплава марки ПлПдРдРу-15-3,5-0,5 после эксплуатации на агрегате УКЛ-7 в течение 2920 и 2885 часов соответственно

В результате эксплуатации были выявлены следующие преимущества вязаных сеток по сравнению с ткаными [13-14]:

- меньше степень износа сеток;
- равномернее распределение процесса окисления аммиака по всему слою катализатора;
- стабильнее показатели процесса конверсии аммиака в течение всего пробега;
- выше на 4-6% производительность агрегатов;
- больше срок эксплуатации;
- ниже прямые удельные потери платиноидов.

На рис. 4.4 приведена степень износа сеток двух каталитических пакетов из вязаных сеток и двух пакетов из тканых сеток после их эксплуатации на агрегате УКЛ-7. Видно, что степень износа вязаных сеток ниже, чем тканых. Так, первые по ходу газа вязаные сетки имели убыль веса 30%, а тканые на контрольном агрегате – 35%.

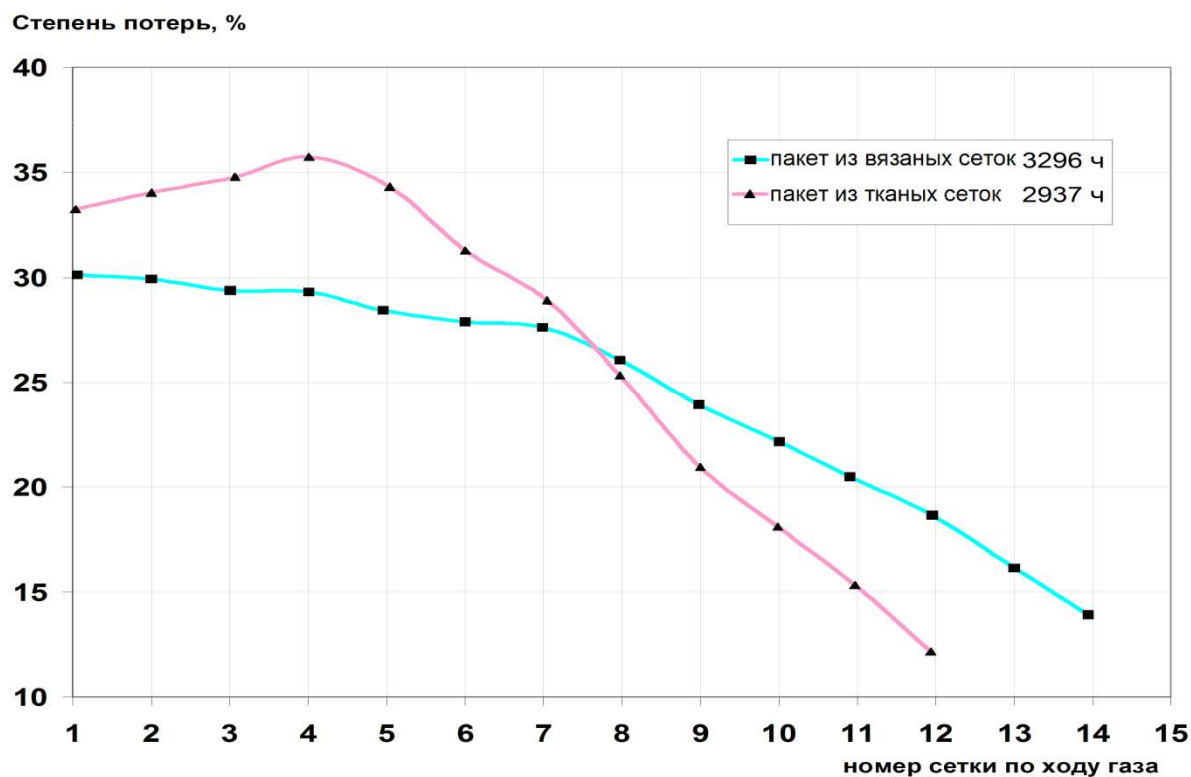


Рис. 4.4. Удельные потери с каждой катализаторной сетки в каталитических пакетах из вязаных и тканых сеток после их эксплуатации на агрегате УКЛ-7

На рис. 4.5 показана доля потерь с каждой сетки в общих потерях с каталитического пакета. В случае использования вязаных сеток наблюдается более равномерный износ сеток по высоте пакета. Это связано с тем, что ячейка у вязаной сетки значительно больше и объемнее, чем у тканой (рис. 4.3), и процесс окисления аммиака равномернее распределен по всей толщине катализатора, чем при использовании тканых сеток. Поэтому происходит более равномерный износ сеток по высоте пакета и меньше их общий износ.

На рис. 4.6 приведен график изменения степени конверсии аммиака за весь цикл эксплуатации пакета вязаных сеток на агрегате УКЛ-7. Даже в конце пробега после 140 суток (3360 ч) каталитическая активность пакета остается практически максимальной.

При использовании вязаных сеток наблюдалось заметное повышение производительности агрегатов (рис. 4.7).

Основным результирующим преимуществом вязаных сеток по сравнению с ткаными, является снижение удельных потерь материала катализатора на тонну произведенной кислоты (рис. 4.8).

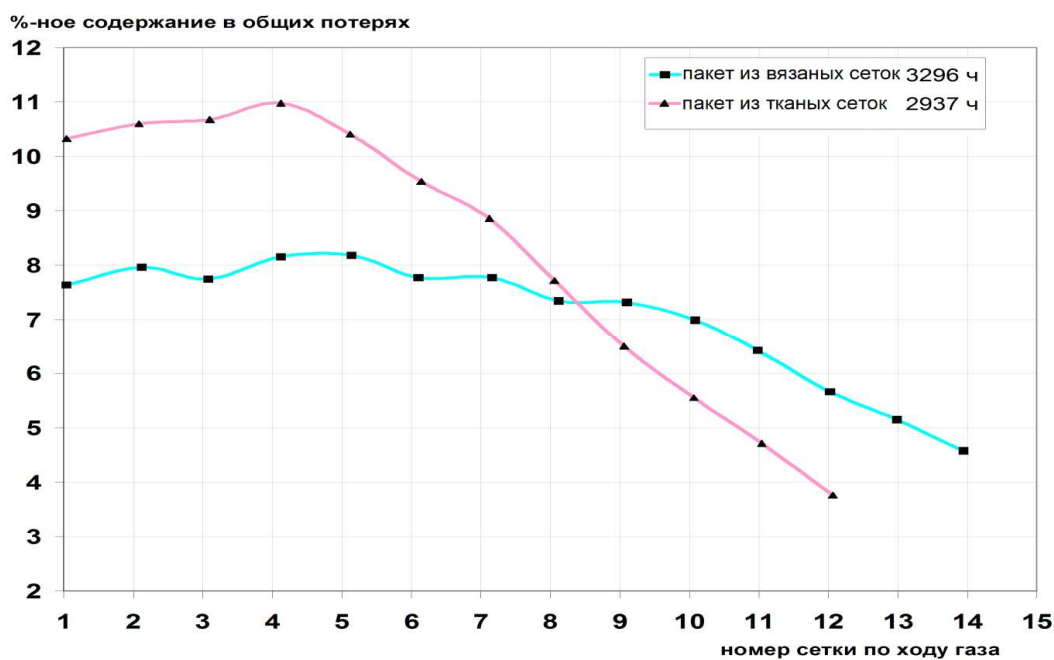


Рис. 4.5. Доля потерь с каждой сетки в общих потерях с каталитического пакета

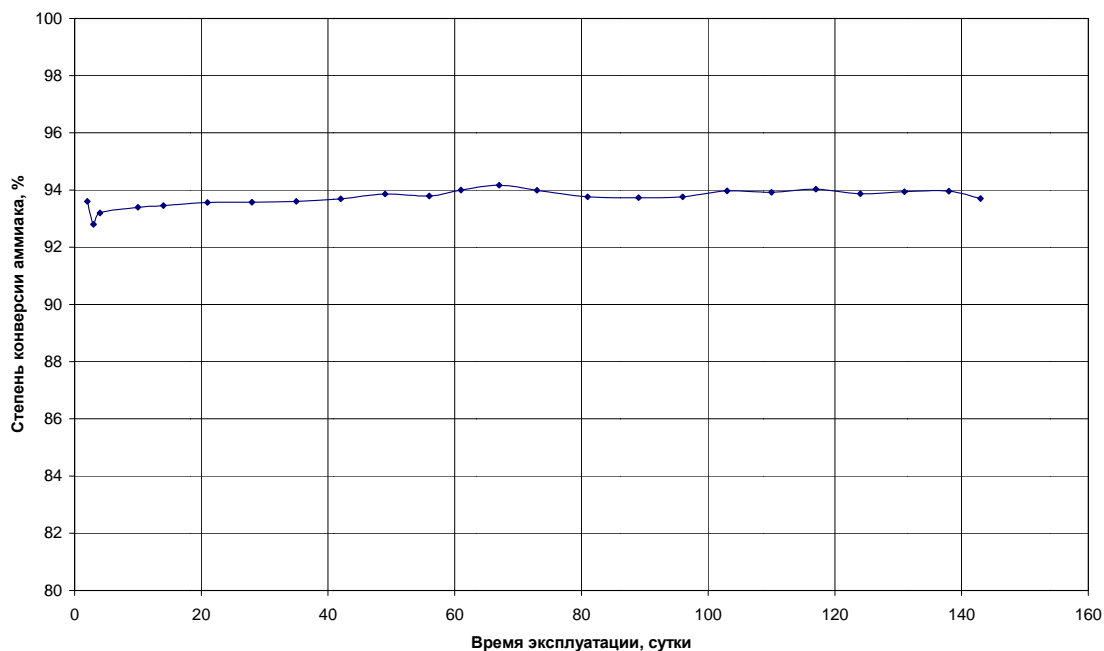


Рис. 4.6. Изменение степени конверсии аммиака на пакете вязаных сеток (агрегат УКЛ-7)

В табл. 4.2 приведены результаты эксплуатации каталитических систем из вязаных сеток в сравнении с традиционными ткаными. Пакеты 1 и 3 были изготовлены из проволоки диаметром 0,092 мм, пакет 2 – из проволоки диаметром 0,076 мм. Использование проволоки меньшего диаметра позволило существенно снизить вложения благородных металлов. Кроме того, пакет 2 был установлен на жаростойких блоках из кордиерита ($Al_2O_3+SiO_2$), обеспечивающих ламинарный газовый поток равномерный по всей поверхности катализатора и снижающих пульсацию сеток. Благодаря этому удалось практически в 2 раза увеличить пробег сеток.

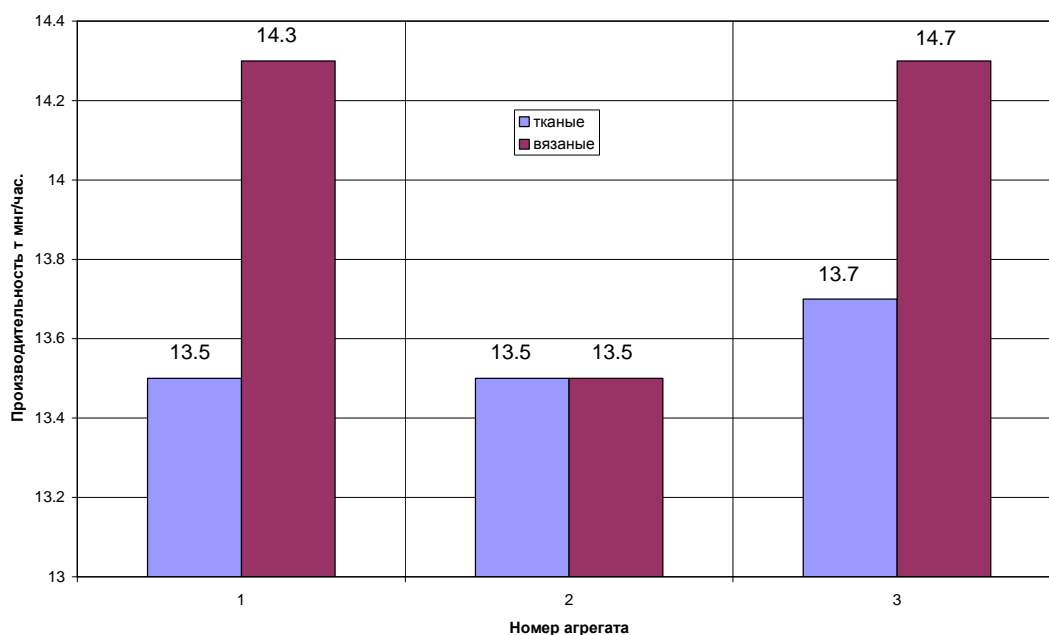


Рис. 4.7. Часовая производительность агрегатов УКЛ-7 при использовании пакетов из тканых и вязаных катализаторных сеток

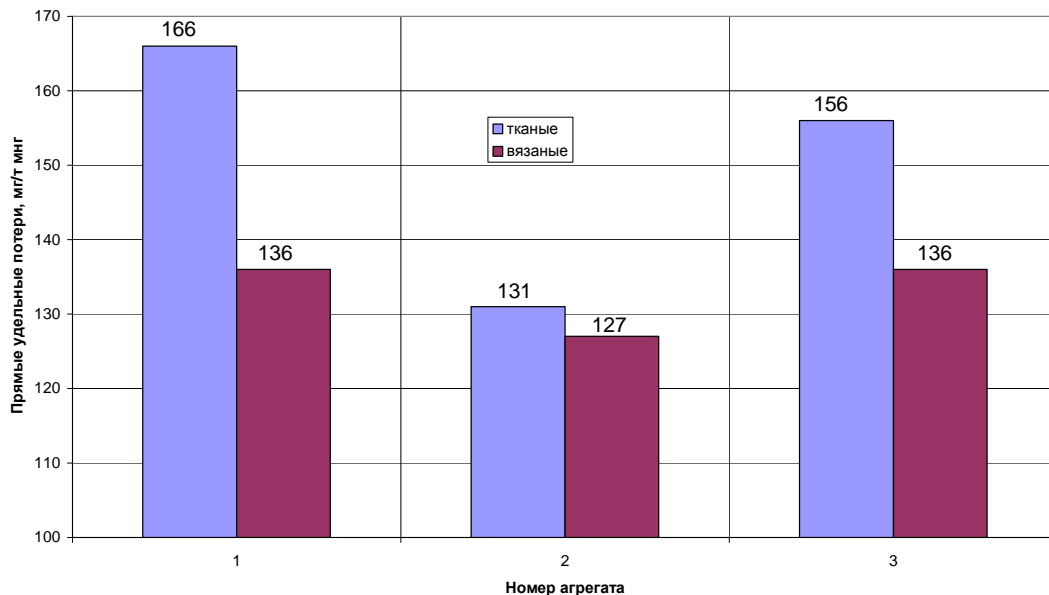


Рис. 4.8. Прямые удельные потери платиноидов на агрегатах УКЛ-7 при использовании пакетов из тканых и вязаных катализаторных сеток

В процессе окисления аммиака происходит уменьшение массы катализатора, которое за период эксплуатации может составлять 30-50%. Причиной этого является испарение с поверхности катализатора оксидов платины и выкрашивание частиц платинового сплава. Кроме существенных безвозвратных по-

терь драгоценных металлов это приводит к снижению эксплуатационных характеристик катализатора: сокращается период его эксплуатации из-за снижения механической прочности, уменьшается активная поверхность и, как следствие, падает степень конверсии аммиака.

Таблица 4.2

Результаты эксплуатации каталитических систем из вязаных сеток

Тип пакета	Вес катализатора, кг	Пробег, ч.	Выработка кислоты, т	Конверсия аммиака до NO, %	Удельные вложения драгметаллов, г/т	Потери драгметаллов, г/т	Экономия драгметаллов за пробег, кг
УКЛ-7, Ø 1700 мм							
Тканый	24,7	2880	40890	93,1	0,604	0,164	-
Вязаный 1	23,3	3296	44569	93,5	0,524	0,127	1,6
Вязаный 2	19,2	5171	71989	93,0	0,266	0,137	1,9
УКЛ-7, Ø 1930 мм							
Тканый	23,6	5180	70551	91,30	0,335	0,128	-
Вязаный 3	24,0	5172	67187	92,1	0,356	0,121	0,5

Для снижения потерь платины при получении азотной кислоты на агрегатах высокого и среднего давления ОАО «ЕЗОЦМ» разработало и производит пакеты для улавливания платины, состоящие из сеток-уловителей из сплава марки ПдВ-5 (табл. 4.1) и разделительных сеток из жаростойкой стали. Конструкция пакета зависит от типа аппарата окисления аммиака.

Сетки-уловители из сплава ПдВ-5 располагаются вслед за каталитическими сетками, и улетучившийся оксид платины переносится газовым потоком на их поверхность, где происходит восстановление платины и ее последующая диффузия в материал палладиевой сетки. Часть палладия в процессе восстановления платины теряется, но выигрыш за счет уловленной платины перекрывает эти потери. В результате насыщения платиной сетки-уловители приобретают каталитические свойства, что позволяет снизить количество каталитических сеток с высоким содержанием платины в каталитическом пакете.

На рис. 4.9 приведено распределение платины по сечению каждой из четырех палладиевых сеток, входящих в пакет-уловитель, после эксплуатации 1445 часов на агрегате УКЛ-7. Видно, что концентрация платины максимальна на поверхности первой сетки, обращенной к газовому потоку. По сечению каждой сетки и от первой к четвертой наблюдается значительный градиент распределения платины. Это свидетельствует о том, что пакет далек от насыщения и сохранил улавливающую способность.

На рис. 4.10 приведены фотографии сетки-уловителя после эксплуатации при различных увеличениях. В результате собирательной рекристаллизации и осаждения платины из газовой фазы произошла трансформация гладкой исходной проволоки в конгломерат крупных зерен размером до 0,1мм. Как показал анализ, в сплаве не осталось W.

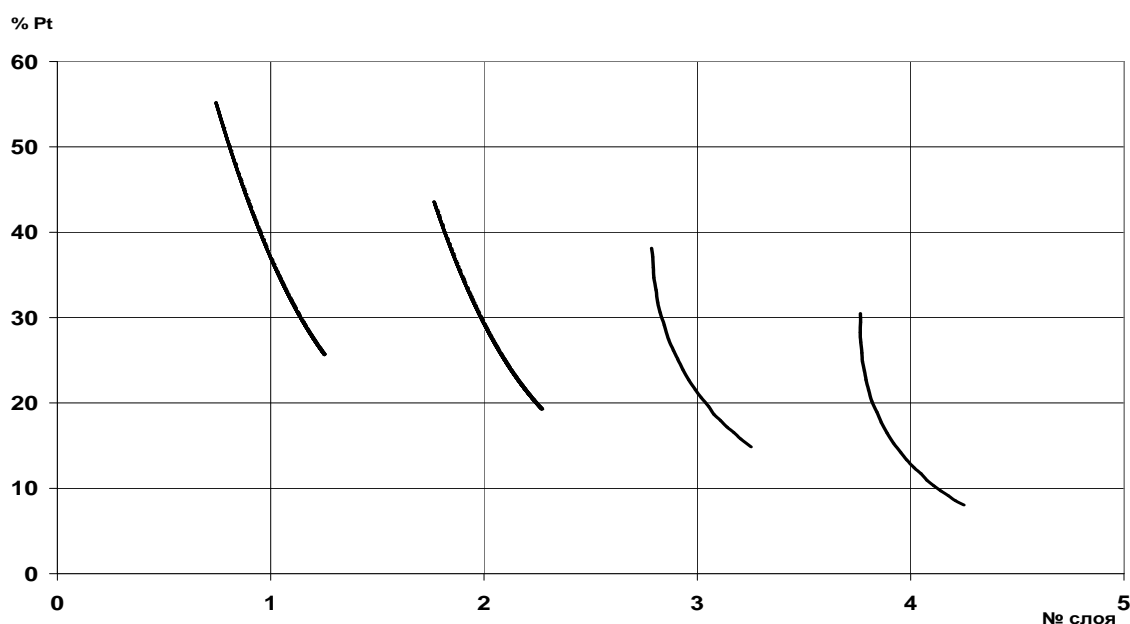


Рис. 4.9. Распределение платины по сечению каждой из четырех палладиевых сеток, входящих в пакет-уловитель, после эксплуатации 1445 часов на агрегате УКЛ-7

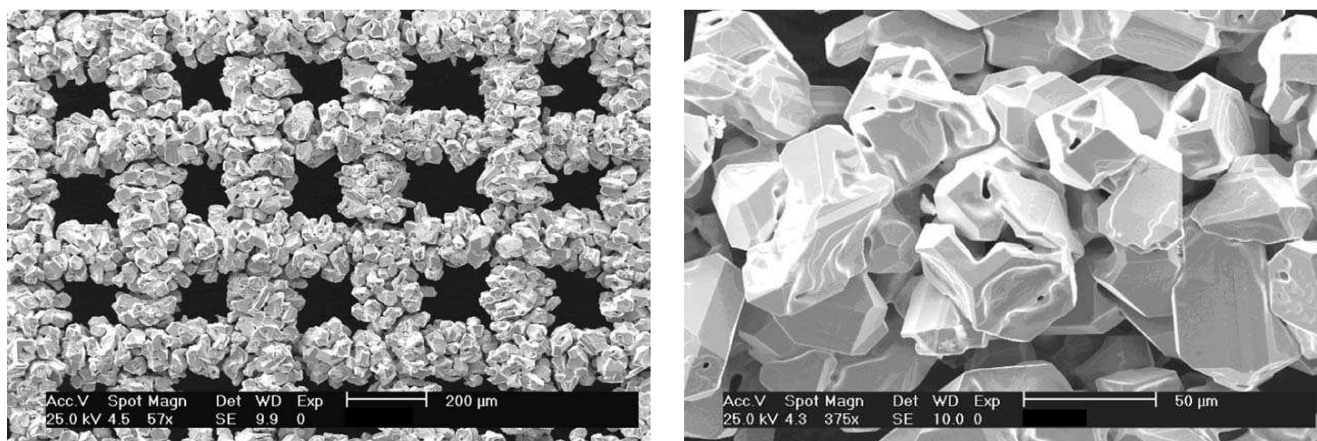


Рис. 4.10. Структура сетки-уловителя после эксплуатации на агрегате УКЛ-7.

В табл. 4.3 приведены технические характеристики пакетов-уловителей для агрегатов УКЛ-7 и АК-72.

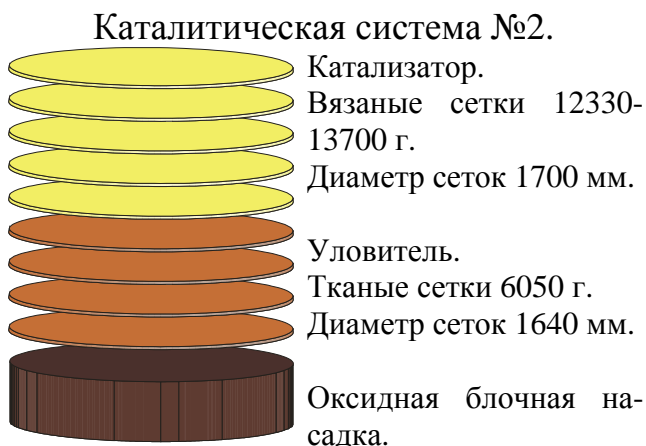
Таблица 4.3

Технические характеристики пакетов-уловителей

Тип агрегата	Вес палладиевых сеток, кг		Пробег, тыс. ч.	Кол-во уловленной Pt, кг
	общий	Pd		
УКЛ-7 (7,3 атм)	6,0 – 6,5	5,7 – 6,2	3 – 4	2,5 – 3,2
АК-72 (3,5 атм)	19,5 – 20,5	18,5 – 19,5	4,8 – 5,1	6,0 – 7,0

Каталитические системы

Используя предыдущие разработки, на ОАО «ЕЗОЦМ» при участии ООО «АЛВИГО-М» были созданы новые каталитические системы для агрегатов УКЛ-7 и АК-72. Конструкции, технические характеристики и результаты эксплуатации этих систем приведены на рис. 4.11, 4.12 и в табл. 4.4 [13-14].



Содержание металлов платиновой группы в каталитической системе, г:

Pt – 11097,
Pd – 7802,5,
Rh – 479,5,
Ru – 68,5.

Потери драгметаллов: 95-110 мг/т мнг., в т.ч. Pt и Rh 30-50 мг/т мнг.

Конверсия: 92-94%.

Срок эксплуатации: 3000-3500 часов.

Содержание металлов платиновой группы в каталитической системе, г:

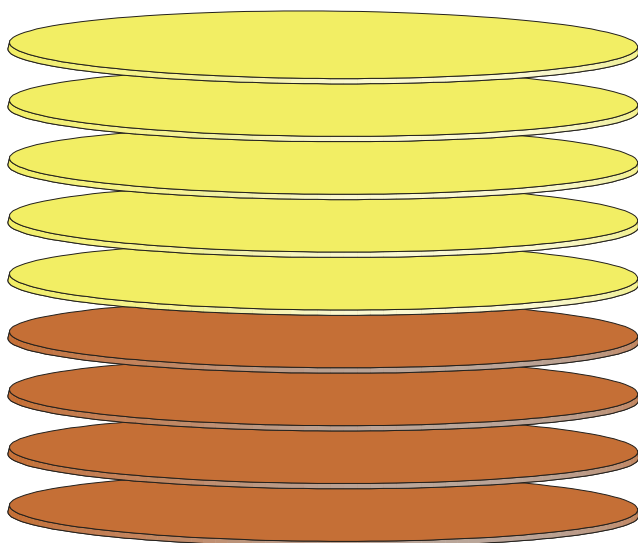
Pt – 9978,3-11097,
Pd – 7597,0-7802,5,
Rh – 431,6-479,5,
Ru – 61,7-68,5.

Потери драгметаллов: 90-100 мг/т мнг., в т.ч. Pt и Rh 30-45 мг/т мнг.

Конверсия: 92-94%.

Срок эксплуатации: 3200-3600 часов.

Рис. 4.11. Новые каталитические системы для агрегатов УКЛ-7



Катализатор.
Тканые или вязаные сетки 41000 г.
Диаметр сеток 3900 мм.

Уловитель.
Тканые сетки 20040 г.
Диаметр сеток 3800 мм.

Содержание металлов платиновой группы в каталитической системе, г:

Pt – 33210,
Pd – 25190,
Rh – 1435,
Ru – 205.

Потери драгметаллов: 60 мг/т мнг., в т.ч. Pt и Rh 25 мг/т мнг.

Конверсия: 95%.

Срок эксплуатации: 5000 часов.

Рис. 4.12. Новые каталитические системы для агрегатов АК-72

Таблица 4.4

Технические характеристики и результаты эксплуатации новых
каталитических систем

Модификация системы	Вес драгметаллов в системе, кг					Пробег, ч	Конверсия, %	Потери драгметаллов, мг/т	
	Сумма	Pt	Rh	Pd	Ru			Pt + Rh	общие
Агрегат УКЛ-7, Ø 1700 мм									
Базовая 1	24,7	20,0	0,9	3,7	0,12	2880	92,5	140	158
1	19,8	10,1	0,5	8,4	0,04	3949	93,1	50	107
2	18,3	10,0	0,4	7,8	0,05	3409	93,6	42	94
Агрегат УКЛ-7, Ø 1930 мм									
Базовая 2	23,6	19,1	0,8	3,50	0,12	5180	91,3	108	128
3	18,3	9,6	0,4	8,2	0,04	4600	91,8	38	92
Агрегат АК-72, Ø 3900 мм (на 1 окислитель)									
Базовая 3	75,0	60,8	2,6	11,3	0,38	4800	95,0	110	130
4	66,2	38,2	1,6	26,2	0,24	4959	95,3	15	54
5	59,6	32,9	1,4	25,0	0,20	4959	95,8	15	54
6	59,9	34,9	1,4	23,5	0,07	5319	96,0	28	69

Эти системы, благодаря применению активированных катализаторных сеток из проволоки диаметром 0,076 мм, пакетов-уловителей и оксидной блочной насадки (для агрегатов УКЛ), имеют существенные преимущества по сравнению с применявшимися ранее:

- исходный вес благородных металлов снизился на 20%;
- вложения дорогостоящих платины и родия сократились в 2 раза;
- прямые эксплуатационные потери благородных металлов уменьшились в 1,4-2,2 раза, в том числе потери платины и родия сократились в 3-13 раз;
- возросла продолжительность эксплуатации, при сохранении на том же уровне или росте степени конверсии аммиака.

Продолжается разработка математических моделей процесса окисления аммиака. Например, в работах [15, 16] представлена математическая модель окисления аммиака на тканых и вязаных платиноидных сетках с различной толщиной нити и плотностью вязки. Авторами установлен неоднозначный характер реакционного поведения каталитических систем с тканевыми и вязаными сетками. Эффективность единицы поверхности редко и плотно вязаных сеток в реакции окисления аммиака может быть выше или ниже, чем у тканых сеток. Изменение эффективности единицы наружной поверхности платиноидных сеток зависит от степени взаимного влияния на каталитический процесс явлений переноса и реакций гомогенного восстановления оксида азота аммиаком. При анализе эффективности платиноидных вязаных сеток показана целесообразность использования в процессе окисления аммиака плотновязаных сеток, которые имеют значительно более высокое значение коэффициента массообмена с газовым потоком, чем редкие сетки.

4.2. Двухступенчатая система окисления аммиака в производстве азотной кислоты

Основными недостатками платинового катализатора являются его высокая стоимость, склонность к разрушению при температурах конверсии под воздействием реакционной смеси и подверженность влиянию большого количества ядов. Это приводит к потерям дорогостоящего катализатора и снижению выхода NO . Поэтому такие понятия, как вложения и потери платины, становятся важными экономическими показателями работы агрегатов по производству азотной кислоты. Поиск эффективных оксидных катализаторов для процесса окисления аммиака продолжается. Оксид железа (III) является одной из перспективных основ неплатиновых катализаторов. Так, исследованы каталитические свойства систем $Fe_2O_3 - Y_2O_3$, $Fe_2O_3 - Bi_2O_3$, $Fe_2O_3 - Ga_2O_3$, $Fe_2O_3 - Se_2O_3$, оксида кобальта, активированного оксидами лантана и церия и др. [1-4, 17-24].

С целью снижения первоначальной массы платиноидного катализатора и сокращения его безвозвратных потерь в производстве азотной кислоты применяется двухступенчатое окисление аммиака, когда часть платиноидных каталитических сеток заменяется оксидным, не содержащим драгоценных металлов катализатором из недорогого и доступного сырья [1-4, 25].

Начиная с 1960-х годов способ двухступенчатого окисления аммиака (одна платинородиевая сетка + слой оксидного катализатора) был внедрен практически во всех производствах азотной кислоты бывшего СССР, где конверсия аммиака производилась под атмосферным давлением [1, 2]. При этом первоначальная масса загружаемых платиноидов была снижена на 50%, а безвозвратные потери – не менее чем на 25 % при сохранении степени конверсии аммиака до оксида азота на уровне проектной.

В 70-х годах был создан оксидный катализатор и отработаны условия его применения в агрегатах производства азотной кислоты с конверсией при повышенном давлении (до 1 МПа) [3]. В качестве второй ступени использовали оксидный таблетированный (5-6×5-6 мм) или экструдированный (диаметр 5-6 мм, длина до 15 мм) катализатор. Для формирования слоя катализатора применяли специальные корзины. Такая система позволяла снизить начальную массу платиноидного катализатора на 20-25 %, а безвозвратные потери платины на 15%.

Однако использование гранулированного оксидного катализатора было сопряжено с рядом трудностей, так как сам катализатор обладал недостаточной механической прочностью, иногда содержал довольно много пыли, а его загрузка в контактный аппарат требовала наличия специальной корзины [1, 3]. Централизованное производство корзин не было организовано, а корзины, изготовленные кустарным способом, являлись несовершенными, что в конечном счете приводило к просыпи гранул в котел и байпасам газового потока из-за прогара и прорыва нихромовой сетки дна корзины. Кроме того, нерегулярному зернистому слою присущи неравномерность толщины, а отсюда байпасы потока газа, неоднородность поля скоростей газового потока, как в самом слое, так и

в слое платиноидных сеток первой ступени.

Разработке и внедрению в промышленность неплатиновых катализаторов сотовой структуры для окисления аммиака, а также двухступенчатой каталитической системы окисления аммиака посвящен ряд работ [25-27]. Данная система лишена перечисленных выше недостатков. Благодаря использованию на второй ступени оксидного катализатора сотовой структуры вместо таблетированного, во-первых, отпадает необходимость применения специальной корзины для формирования слоя катализатора, во-вторых, высокая механическая прочность катализатора, стойкость к тепловым ударам, а также отсутствие пыли создают однородные условия для фильтрации аммиачно-воздушной смеси (АВС) через слой катализатора. Благодаря однородной проницаемости слоя сотового катализатора выравнивается поле АВС через платиноидные сетки и, наконец, слой сотового катализатора характеризуется низким гидравлическим сопротивлением.

Система успешно эксплуатируется в агрегатах азотной кислоты с конверсией под давлением 0,716 МПа. При этом обеспечивается снижение начальной массы платинородиевого катализатора на 25-33 %, сокращение потерь платиноидов не менее чем на 15% и достижение гарантированной среднеэксплуатационной степени конверсии аммиака до оксидов азота на уровне показателя процесса с использованием чистого платиноидного катализатора. Разработка и освоение производства катализатора второй ступени типа ИК-42-1 были осуществлены Институтом катализа им. Г.К Борескова СО РАН.

Известно, что во время эксплуатации платиноидных сеток в качестве катализатора окисления аммиака происходит изменение их состояния, в том числе величины поверхности, селективности, а также массы [1-4]. Эти параметры в значительной степени зависят от технологических условий эксплуатации катализатора, длительности пробега сеток и конструктивных особенностей контактных аппаратов, в которых протекает процесс окисления аммиака.

Количество аммиака, перерабатываемое каждой сеткой каталитического пакета в агрегатах УКЛ-7, приведено на рис. 4.13. Видно, что первые три сетки по ходу АВС перерабатывают до 80% поступившего аммиака, на следующих по ходу АВС четырёх сетках перерабатывается до 18% аммиака, а на остальных пяти – всего 2 %. На рис. 4.14 представлены зависимости доли аммиака, перерабатываемой на каждой сетке (кривая 1) и потерь платиноидов относительно первоначальной массы каждой сетки (кривая 2) от расположения их в комплекте в соответствии с номером сетки по ходу АВС. Наблюдается, что доля перерабатываемого аммиака значительно сокращается по мере удаления сетки от входа АВС (кривая 1), потери платиноидов каждой сеткой тоже падают, но в значительно меньшей степени (кривая 2). Отношение доли переработанного аммиака к доле потерь платиноидов той же сеткой можно условно считать коэффициентом полезного действия (КПД) сетки.

Зависимость КПД сетки от её положения в комплекте приведена на рис. 4.15, причём КПД первой по ходу АВС сетки (на которой перерабатывается максимальное количество аммиака) принято за 100%, а КПД остальных сеток

выражены относительно первой сетки [25]. Можно отметить, что примерно половина сеток, расположенная в нижней части комплекта, выполняют свои функции на порядок, а то и на два хуже, чем первая сетка.

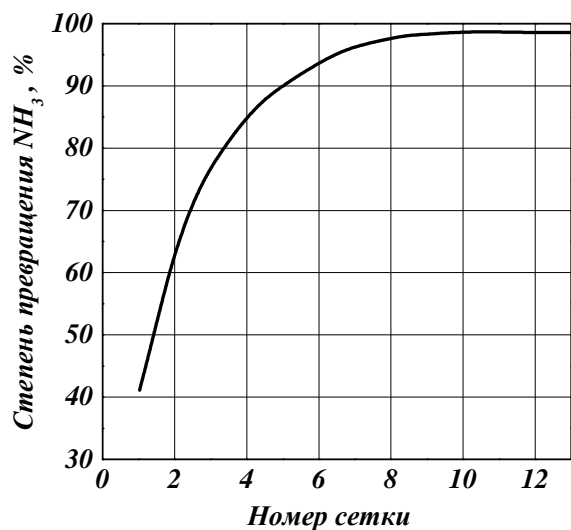


Рис. 4.13. Зависимость общей степени превращения NH₃ от положения сетки в комплекте

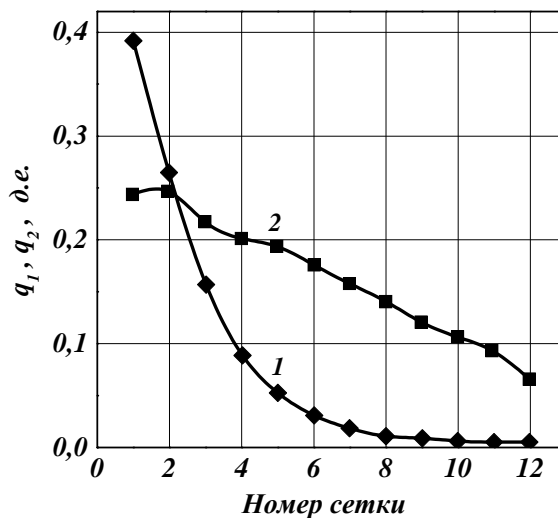


Рис. 4.14. Зависимость доли перерабатываемого NH₃ (1) (q₁) и потерь платиноидов (2) (q₂) от положения сетки в комплекте

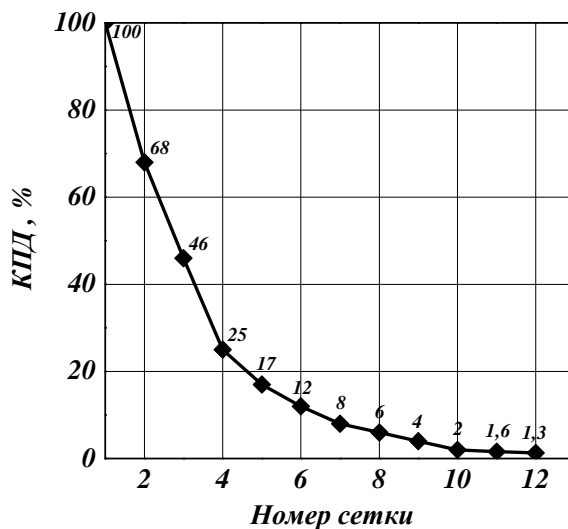


Рис. 4.15. Зависимость КПД Pt-сетки от положения в комплекте

Таким образом, вытекает целесообразность применения вместо последних по ходу АВС платиноидных сеток второй каталитической ступени с оксидным катализатором, не содержащим драгоценных металлов. Исходя из данных рис. 1.14, можно оценить, что при использовании 10 сеток вместо 12 в схеме УКЛ-7 безвозвратные потери снизятся на 160 г, 8– на 200 г, а 6– на 660 г на комплект сеток. При разработке сотового катализатора важнейшими параметрами являются размер единичного канала и высота слоя катализатора. АВС в

канале имеет ламинарный режим течения, и процесс характеризуется низким значением коэффициента массопереноса. Геометрические характеристики сотового катализатора должны обеспечивать отсутствие проскока аммиака при уменьшенном количестве сеток. В табл. 4.5 представлены геометрические характеристики сотового катализатора второй ступени, обеспечивающие степень конверсии аммиака на уровне 93% при использовании 8 сеток (вместо 12) на первой ступени окисления.

Таблица 4.5

Расчетные характеристики слоя катализатора сотовой структуры на второй ступени окисления аммиака агрегата УКЛ-7

Размер единичного канала, мм	Высота слоя сотового катализатора, м	Объем загрузки, м ³	Гидравлическое сопротивление, Па
1×1	0,020	0,04	70
2×2	0,045	0,09	90
3×3	0,081	0,16	122
3,5×3,5	0,090	0,18	123
4×4	0,120	0,20	144
5×5	0,150	0,30	120

Интересно отметить, что если таблетированный катализатор слоем 100-120 мм (при массе 250-350 кг) имеет сопротивление 0,01-0,02 МПа, то катализатор сотовой структуры в зависимости от размера каналов и высоты слоя обеспечивает по крайней мере в 100 раз меньшее сопротивление [25].

Таким образом, применение сотового катализатора позволяет при сохранении технологических показателей процесса снизить вложения платиноидов до 50% и потери платиноидов до 35%. При этом не требуется реконструкции существующих контактных аппаратов и использование специальных корзин для формирования слоя.

Опытно-промышленные испытания катализатора ИК-42-1

Для опытно-промышленных испытаний была наработана партия блочного катализатора в форме квадратных с размером грани 0,075 м, ячейкой квадратного сечения $(5 \times 5) \cdot 10^{-3}$ м и толщиной стенки $2 \cdot 10^{-3}$ м (рис. 1.16).

Испытания катализатора ИК-42-1 проводились на ОАО «Акрон» (г. Великий Новгород) в опытно-промышленной установке. Основным элементом установки является контактный аппарат с рабочим диаметром 0,15 м, функционирующий при технологических параметрах, сопоставимых с параметрами агрегата УКЛ-7. На стенде исследованы несколько платиноидных систем в виде пакета, в т.ч.:

- из 7 - 12 сеток;
- 6 - 9 сеток, установленных на слое катализатора ИК-42-1.

Результаты испытаний представлены в табл. 4.6.

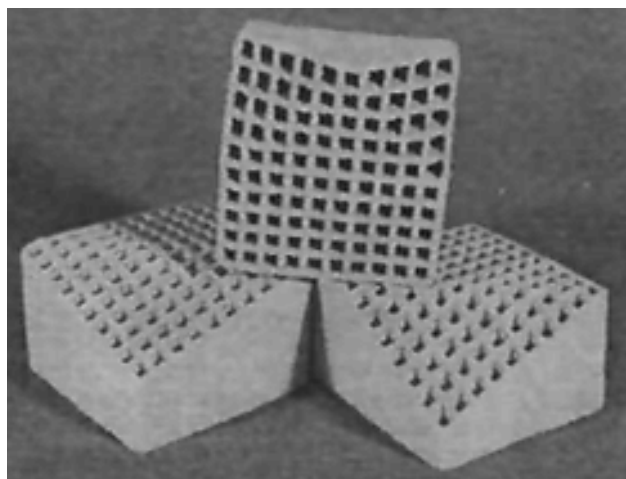


Рис. 4.16. Катализатор ИК-42-1

Таблица 4.6

Выход NO при испытании катализатора ИК-42-1 в опытно-промышленной установке на ОАО «Акрон» (г. В. Новгород)

Каталитическая система	Количество сеток						
	6	7	8	9	10	11	12
	Выход NO						
СЕТКИ		90,2	91,6	92,9	94,0	94,4	95,0
СЕТКИ + слой ИК-42-1	90,3	92,2	93,9	95,3			

Оптимальной оказалась система, состоящая из 9 платиновых сеток и слоя катализатора ИК-42-1 высотой 50 мм (9 Pt + ИК-42-1). Сочетание платиноидных сеток и слоя катализатора увеличивает степень конверсии аммиака в среднем на 2% по сравнению с платиноидной системой при том же числе сеток, но без блочного катализатора при сохранении селективности такой же, как у платиноидной системы.

Результаты промышленной эксплуатации

Первое промышленное использование катализатора ИК-42-1 состоялось на Череповецком ОАО «Азот», затем катализатор работал в составе двухступенчатой системы на ОАО «Азот» (г. Березники). В дальнейшем началась систематическая наработка опытных партий в объеме разовой загрузки в агрегат УКЛ-7 и поставка катализатора на предприятия. Основные показатели работы агрегатов УКЛ-7 с двухступенчатой каталитической системой на некоторых предприятиях приведены в табл. 4.7.

Использование такой системы позволило существенно сократить удельные вложения и потери платиноидов по сравнению с проектными показателями при сохранении необходимой степени конверсии аммиака до оксида азота.

Работа по модернизации каталитической системы, состоящей из платиноидных сеток и блочного катализатора, продолжается. Предложена новая трехступенчатая каталитическая система, которая получается из внедренной ранее 9 Pt + ИК-42-1 при условии замены 9 Pt-сеток на пакет 8 Pt + 3 Pd. Благодаря выгодным гидродинамическим свойствам регулярного слоя блочного катализато-

ра степень превращения NH_3 до NO составила 95,4 %, концентрация аммиака в нитрозном газе 0,002 об. %.

Таблица 4.7

Основные показатели работы агрегатов УКЛ-7 с катализатором ИК-42-1 в качестве второй ступени модернизированной каталитической системы

Показатели	ОАО «Череповецкий «Азот»	ОАО «Азот» (г. Березники)	ОАО «Невинномы- ский «Азот»	ОАО «Акрон» (г. В. Новгород)
Количество сеток в комплекте, шт.	9-11	9	7	9
Рабочий диаметр сетки, м	1,65	1,65	1,93	1,65
Масса сеток до начала эксплуатации, кг	18,6 - 21,2	18	17,8 - 18,3	15,5 - 18
Характеристика сеток в комплекте	1/3 сеток - б.у. (7-10% износа); 1/3-б.у. (20-30 % износа); 1/3-новые	Все новые	Все новые	1/2 - б.у.; 1/2 - новые
Масса сеток после эксплуатации, кг	14,139 - 16,723	6,635 - 9,950	11,174 - 13,370	13,406 - 15,119
Первоначальное удельное вложение платиноидов*, г/т HNO_3	Нет данных	0,260	0,330	0,400
Длительность периода эксплуатации сеток без регенерации, ч	1750 - 3600	4300 - 7600	4000 - 5000	1500 - 2500
Средняя производительность агрегата, т HNO_3 /ч	14,3 - 15,7	12,2 - 15,4	12,3 - 13,2	13,0 - 14,3
Удельные потери платиноидов*, г/т HNO_3	0,120 - 0,135	0,135	0,104 - 0,124	0,104 - 0,114

* Примечание. Проектные значения удельных потерь и первоначальных вложений платиноидов для чисто платиноидного катализатора равны соответственно 0,150 и 0,725 г/т HNO_3 .

На рис. 4.17 представлен агрегат УКЛ с загруженным катализатором ИК-42-1.

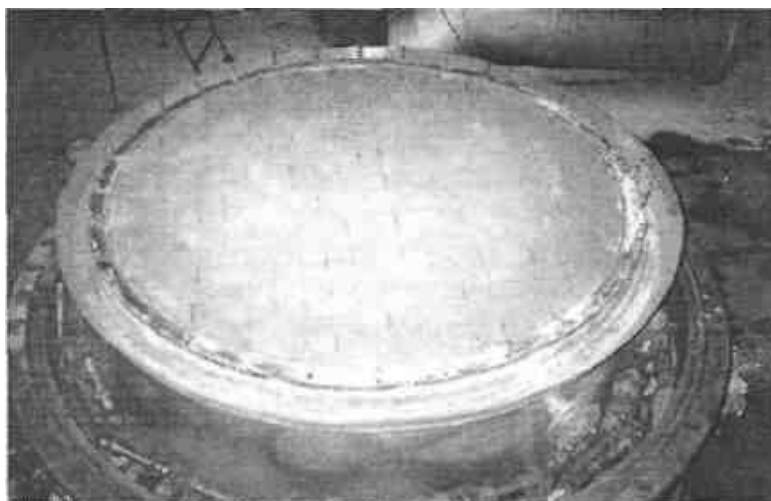


Рис. 4.17. Катализатор ИК-42-1, загруженный в агрегат УКЛ-7

В условиях научно-технологического отдела прикладного катализа ИК СО РАН создана гибкая технологическая линия приготовления блочного катализатора для процесса окисления аммиака ИК-42-1 мощностью до 3 т/год. Использование катализатора позволяет в среднем на 20% снизить потери платиноидов в производстве слабой азотной кислоты.

4.3. Снижение выбросов оксида азота (I) на установках по производству азотной кислоты

Парниковый эффект представляет собой природный феномен. Без него температура на поверхности Земли была бы около -15°C и жизнь в том виде, в котором мы ее представляем была бы невозможной. Основным парниковым газом является водяной пар, составляющий около 60% общего эффекта потепления (табл. 4.8). К другим парниковым газам природного происхождения относятся диоксид углерода, озон, N_2O , и метан.

Таблица 4.8

Парниковые газы

Парниковый газ	Концентрация в атмосфере, об. %	Эффект потепления, $^{\circ}\text{C}$	Вклад в парниковый эффект, %
Водяной пар	2,6	20,6	62
CO_2	0,0367	7,4	22
Озон	$3 \cdot 10^{-4}$	2,4	7
N_2O	$0,3 \cdot 10^{-4}$	1,4	4
Метан	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,8	2,5

Концентрация парниковых газов в атмосфере продолжает расти. Отличительной особенностью оксида азота (I) является то, что он имеет высокий потенциал глобального потепления равный, 310. Это означает, что одна тонна выброса N_2O вызывает такое же глобальное потепление, как и 310 тонн диоксида углерода.

В установках по производству азотной кислоты оксид азота (I) образуется

как нежелательный, невидимый побочный продукт каталитического окисления аммиака воздухом на платиново-родиевых сетках. Поскольку N_2O является сильнейшим парниковым газом и участвует в разрушении озонового слоя, то существует необходимость в технологических, снижающих выбросы оксида азота (I) установках по производству азотной кислоты.

Оксид азота (I) и молекулярный азот являются нежелательными побочными продуктами в ходе каталитического окисления аммиака (реакции 1.2 и 1.3). После каталитических сеток N_2O образуется за счет реакций между неконвертированным аммиаком и оксидом азота (II). Палладий, применяемый в уловительных сетках, которые обычно устанавливаются под каталитическими сетками для улавливания платины, катализирует эти реакции.

Количество образующегося N_2O зависит от рабочих условий, а также состояния и типа сеток. При использовании среднего давления и новых сеток до 1,5 % общего количества аммиака может быть конвертировано в оксид азота (I), в результате чего его концентрация в выхлопном газе составляет до 100 ppm. В конце цикла использования сетки концентрация N_2O может увеличиваться до 1500 ppm, что соответствует конверсии 2,5 % аммиака или 9 кг N_2O /т товарной HNO_3 . Быстрое увеличение концентрации оксида азота (I) может свидетельствовать о повреждении сеток и проскоке аммиака.

Существуют три основных метода снижения уровня выбросов N_2O на различных этапах технологического процесса:

1. Модификация сеток для окисления аммиака с целью снижения образования N_2O путем подавления нежелательных побочных реакций во время окисления аммиака.
2. Разложение N_2O сразу после образования в каталитической корзине, расположенной под металлическими сетками для окисления аммиака. В этой высокотемпературной зоне устанавливается селективный катализатор разложения N_2O .
3. Удаление N_2O из потока хвостовых газов абсорбционной колонны в новом отдельном реакторе.

Один из подходов – изыскание возможностей повышения селективности применяемых в настоящее время катализаторов окисления аммиака.

Второй путь заключается в отказе от платино-родиевого катализатора и замене его на кобальтовый, который в настоящее время еще недостаточно активен. Большинство вторичных методов снижения выбросов основано на использовании катализаторов в зоне ниже сеток окисления аммиака, где температура, а следовательно, и химическая активность выше. При этих температурах N_2O подвергается разложению на катализаторах, которые находятся под сетками. Один из перспективных катализаторов разложения представляет собой композицию соединений лантана, церия и кобальта, в котором кобальт заблокирован в матрице жаропрочных оксидов редкоземельных металлов, т.к. чистый оксид кобальта Co_3O_4 при температуре выше $830^\circ C$ превращается в неактивный.

Снижение выбросов на третьем этапе заключается в том, что оксид азота (I) может быть удален из отходящего газа после абсорбционной колонны. Очи-

стка «хвостовых» газов в производстве азотной кислоты осуществляется методами каталитического разложения или восстановления оксидов азота до элементарного азота [1-4].

Каталитическое разложение оксида азота (I) на металлических поверхностях осуществляется обычно при повышенных температурах (выше 400 °С). Чаще в качестве катализатора используется платина, применяются также палладий, серебро, золото, германий, рутений, нанесенные на носитель– оксид металла, такой как Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , или ZrO_2 [28]. Так как активность катализаторов из благородных металлов для разложения оксида азота (I) значительно уменьшается в присутствии кислорода, NO_x и паров воды, каждый из которых присутствует в хвостовом газе, то использование этих катализаторов в производстве азотной кислоты весьма проблематично. При разложении N_2O на простых оксидных катализаторах активность оксидов уменьшается в ряду: $Rh_2O_3 > IrO_2 > CaO > SrO > HfO_2 > Fe_2O_3 > NiO > ThO_2 > MnO_2 > SeO_2 > CeO_2 > MgO > Cr_2O_3 > ZnO > Ga_2O_3 > BeO > Al_2O_3 > TiO_2$ [28].

Анализируя литературные данные, можно заключить, что наибольшую активность проявляют оксиды переходных металлов VIII группы (Rh, Ir, Co, Fe, Ni) и группы меди. Умеренную активность обнаруживают оксиды переходных металлов I - VII групп (Mn, Ce, Th, Cr), оксиды металлов II группы (Mg, Zn, Cd), а также SnO_2 . Интересно, что среди умеренно активных оксидов значительное количество веществ состава MeO_2 : MnO_2 , SnO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , ThO_2 . Малоактивные оксиды металлов главных подгрупп– Al, Ga, Be, Sb, Si, Ge, а также высшие оксиды Ti, U, W. Значительное количество исследований по разложению N_2O на сложных оксидных катализаторах относится к контактам шпинельного типа, а также к твердым растворам [28].

4.4. Гетерогенное окисление молекулярного азота нитрозных газов [29-31]

Кислородные соединения азота в промышленности получают в основном окислением аммиака (рис. 4.18, схема 1), который образуется в процессе каталитического восстановления молекулярного азота водородом при повышенных давлениях и температурах [4]. Прямое окисление азота кислородом в плазме (см. рис. 4.18, схема 2) и на катализаторе (см. рис. 4.18, схема 3) в промышленности не освоено ввиду высоких энергетических затрат и нетехнологичности процессов на данном уровне развития техники.

Несмотря на широкомасштабное освоение процесса связывания азота через аммиак, актуальность решения проблемы получения соединений азота требует поиска альтернативных путей [29-31]. Одним из принципиально новых направлений является способ окисления молекулярного азота его кислородными соединениями при повышенных, но приемлемых для технологии температурах (см. рис. 4.18, схема 4) [29-31]. Преимущества этого способа следуют из параметров процессов, приведенных на рисунке. В работах [29-31] была проведена термодинамическая оценка процессов, протекание которых возможно в системе $HNO-NO-NO-N_2-O-H_2O$ при повышенных температурах.

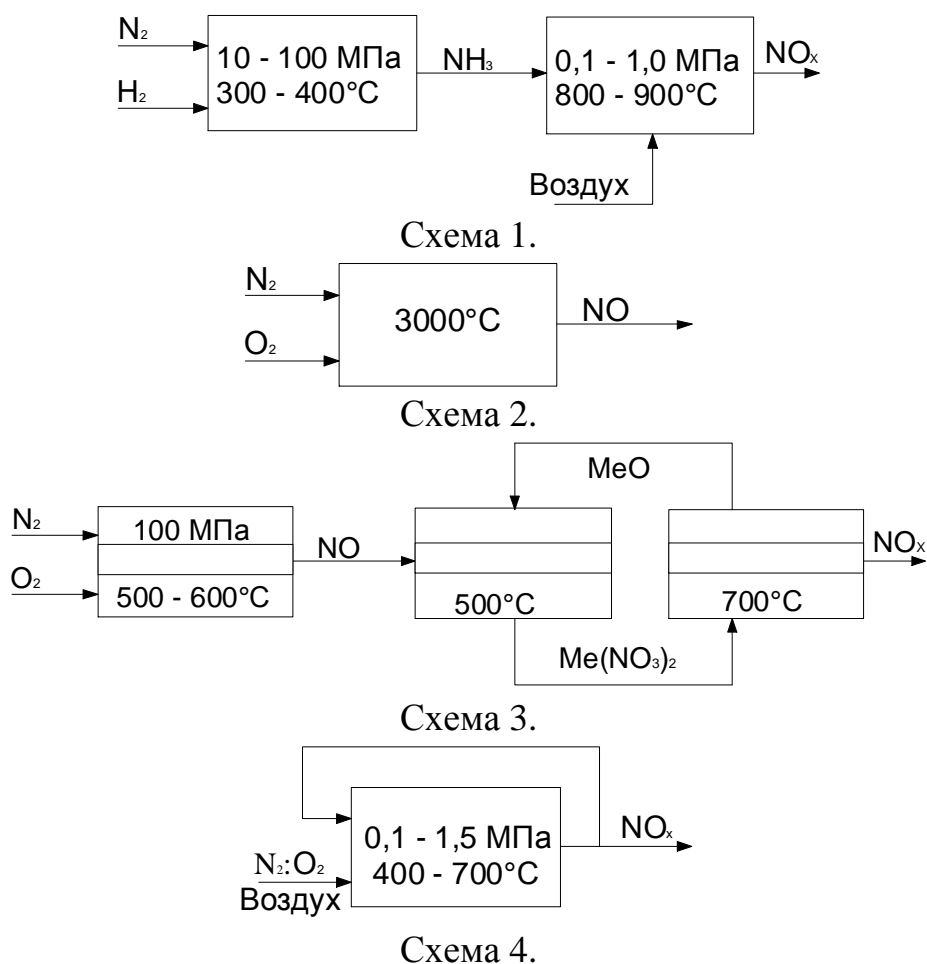


Рис. 4.18. Возможные пути связывания молекулярного азота

Известно, что практически все кислородные соединения азота (HNO_3 , NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3) обладают окислительными свойствами [1-4]. В газовой фазе, в соответствии с термодинамическим равновесием, HNO_3 может существовать до температуры 280 – 300°C. Однако при определенных условиях молекула HNO_3 обнаруживается в газовой фазе вплоть до 900 – 1000°C [29-31].

С целью обоснования возможности протекания окисления молекулярного азота его кислородными соединениями были выполнены расчеты величин тепловых эффектов, изобарно-изотермических потенциалов и констант равновесия реакций окисления азота парами HNO_3 , а также NO_x в интервале 25 – 1200°C. Для предпочтительных реакций рассчитаны концентрации компонентов, которые могли бы быть достигнуты в случае установления равновесия этих реакций [29-31].

С точки зрения возможной практической реализации наибольший интерес представляют взаимодействия на молекулярном уровне по приведенным ниже реакциям:



Все эти реакции протекают с увеличением объема и являются эндотермическими. С повышением температуры величины тепловых эффектов уменьшаются, но незначительно (табл. 4.9).

Таблица 4.9

Значения ΔH° (кДж) и ΔS° (Дж) реакций при различных температурах (соответственно в числителе и знаменателе)

Температура, °С	Реакции			
	(4.1.)	(4.2.)	(4.3.)	(4.4.)
25	<u>966,5</u>	<u>335,0</u>	<u>373,5</u>	<u>450,3</u>
	842,2	335,6	500,4	829,8
100	<u>970,0</u>	<u>336,2</u>	<u>375,0</u>	<u>452,6</u>
	852,7	339,4	504,8	835,6
200	<u>971,8</u>	<u>336,7</u>	<u>374,9</u>	<u>451,5</u>
	857,0	340,5	505,0	834,0
300	<u>971,2</u>	<u>336,1</u>	<u>373,3</u>	<u>447,8</u>
	856,0	339,6	502,3	827,8
400	<u>969,1</u>	<u>335,0</u>	<u>370,8</u>	<u>442,4</u>
	852,7	337,8	498,5	819,8
500	<u>966,0</u>	<u>333,4</u>	<u>367,7</u>	<u>436,2</u>
	848,4	335,7	494,3	811,5
600	<u>962,3</u>	<u>331,6</u>	<u>364,3</u>	<u>429,6</u>
	844,0	333,5	490,2	803,5
700	<u>958,2</u>	<u>329,7</u>	<u>360,7</u>	<u>422,7</u>
	839,6	331,5	486,3	796,0
800	<u>954,0</u>	<u>327,8</u>	<u>357,2</u>	<u>415,9</u>
	835,5	329,5	482,7	789,1
1000	<u>945,5</u>	<u>323,9</u>	<u>350,0</u>	<u>402,2</u>
	828,1	326,2	476,5	777,2
1200	<u>936,4</u>	<u>319,7</u>	<u>342,6</u>	<u>388,3</u>
	821,5	323,2	471,2	767,2

Затраты энергии, необходимой для окисления 1 г-атома азота при нормальных условиях, составляют по реакциям (4.1) – (4.4) соответственно 161,08; 177,5; 186,75 и 225,15 кДж. Они увеличиваются по мере повышения степени окисления азота в конечных продуктах. Изобарный потенциал при нормальных условиях для всех реакций имеет положительное значение, так что протекание реакции в этих условиях маловероятно. Повышение температуры благоприятно сказывается на процессах окисления молекулярного азота парами азотной кислоты. Изменение знака изобарного потенциала с плюса на минус для реакций (4.1) – (4.4) происходит при температурах 860,9; 721,6; 470,7 и 268,0 °С соответственно.

Константы равновесия этих реакций при превышении указанных температур становятся больше единицы (табл. 4.10).

Таблица 4.10

Значения констант равновесия реакций при различных температурах

Температура, °С	Константы равновесия реакций			
	(4.1)	(4.2)	(4.3)	(4.4)
25	$4,67 \cdot 10^{-126}$	$6,94 \cdot 10^{-42}$	$4,68 \cdot 10^{-40}$	$2,56 \cdot 10^{-36}$
100	$5,74 \cdot 10^{-92}$	$4,55 \cdot 10^{-30}$	$7,45 \cdot 10^{-27}$	$2,00 \cdot 10^{-20}$
200	$3,06 \cdot 10^{-63}$	$4,14 \cdot 10^{-20}$	$9,65 \cdot 10^{-16}$	$5,23 \cdot 10^{-7}$
300	$1,59 \cdot 10^{-44}$	$1,27 \cdot 10^{-13}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$2,69 \cdot 10^2$
400	$2,20 \cdot 10^{-31}$	$4,49 \cdot 10^{-9}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$3,11 \cdot 10^8$
500	$1,14 \cdot 10^{-21}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	9,53	$8,32 \cdot 10^{12}$
600	$3,29 \cdot 10^{-14}$	$3,82 \cdot 10^{-3}$	$6,50 \cdot 10^3$	$1,88 \cdot 10^{16}$
700	$2,63 \cdot 10^{-8}$	$4,12 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^6$	$7,73 \cdot 10^{18}$
800	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^1$	$6,78 \cdot 10^7$	$9,47 \cdot 10^{20}$
1000	$2,92 \cdot 10^4$	$5,61 \cdot 10^3$	$3,39 \cdot 10^{10}$	$1,24 \cdot 10^{24}$
1200	$5,11 \cdot 10^9$	$3,49 \cdot 10^5$	$2,92 \cdot 10^{12}$	$2,03 \cdot 10^{26}$

При рассмотрении полученных данных возникает вопрос о возможности окисления азота до N_2O , в котором азот имеет более низкую степень окисления. Однако расчет термодинамических функций для реакции:



свидетельствует о том, что протекание ее маловероятно ($\Delta G_{298} = 438,3$ кДж, $\Delta S^0_{298} = -11,4$ Дж). Повышение температуры не увеличивает значений ΔG^0 (рис. 4.19). Нужно отметить, что затраты энергии на связывание 1 г-атома азота для данной реакции были бы минимальны – всего 54,34 кДж.

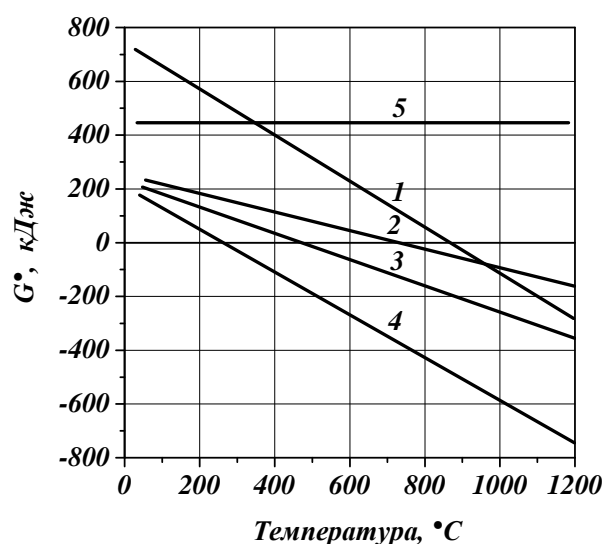


Рис. 4.19. Зависимости стандартного изобарно-изотермического потенциала реакций (4.1) – (4.5) между HNO_3 и N_2 от температуры (соответственно кривые 1 – 5)

Расчеты равновесного состава смеси для стехиометрического соотношения исходных компонентов показали, что каждая из реакций имеет свой интервал температур, в котором равновесная степень превращения компонентов резко возрастает. Для реакции (4.4) этот интервал составляет 200 – 400, реакции (4.3) 400 – 600, реакции (4.2) 600 – 800 и для реакции (4.1) – 800-1000 °С.

Близкая к максимально возможной по стехиометрии степень прироста со-

единений азота в газе может достигаться по реакции (4.2) при 900 °С (92% против теоретически возможной 100 %), по реакции (4.3) при 600 °С (46 % против 50 %), по реакции (4.4) при 400°С (22,8 % против 25 %). По реакции (4.1) прирост соединений азота при 900 °С составляет 82,7 % при теоретически возможном 150 %. При разбавлении газа степень превращения компонентов значительно повышается. Например, при концентрации паров HNO₃ в исходной смеси 4,2 об. % по реакции (4.2) степень превращения HNO₃ при 600°С составляет 81,7 % вместо 30,2 % при стехиометрическом составе исходной смеси, а по реакции (4.3) при 400°С 84,4 % вместо 44,5 %.

При повышении давления указанные закономерности сохраняются, но степень превращения окислителя при равных температурах снижается. Например, для разбавленного газа при повышении давления до 0,73 МПа она снижается в зависимости от температуры на 15 – 25 % (абс.).

Исследования явления окисления азота нитрозных газов парами HNO₃ проводили на опытной установке лабораторного типа, изготовленной из кварцевого стекла, с реактором, оснащенным внешним обогревателем [31]. Установка имела системы подготовки двух газовых потоков– аммиачно-воздушной смеси (АВС) и воздуха, содержащего пары HNO₃ и H₂O,– парокислотно-воздушной смеси (ПКВС). В реакторе размещалось два слоя катализатора– сверху Pt-сетки для окисления аммиака, в качестве второго слоя использовали оксидный катализатор окисления азота. Вводимая сверху АВС (рис. 4.20) окислялась на Pt-катализаторе до NO и H₂O, при этом температура нитрозных газов поднималась до 800 – 900 °С. В горячие нитрозные газы перпендикулярно потоку с температурой 150 – 200 °С вводили ПКВС. Полученная газовая смесь проходила оксидный катализатор, причем температура за счет реакции окисления азота снижалась до 450 – 500 °С. Далее газы охлаждались, очищались от NO_x и выбрасывались в атмосферу. Объем газов контролировался реометрами, состав смесей – с помощью химических анализов, места отбора проб отмечены на рис. 4.20. Степень конверсии аммиака (%) до NO:

$$\alpha = V_{NO} \frac{100}{V_{NH_3}^{ex}}.$$

Степень превращения паров HNO₃ реакции (4.2):

$$\beta_{HNO_3} = \frac{(V_{NO}^{6blx} + V_{NO_2}^{6blx} - V_{HNO_3}^{ex} - V'_{NO}) 100}{V_{HNO_3}^{ex}},$$

где V– объем соответственно обозначенных газов; V'_{NO} – объем оксида азота (II) после Pt-катализатора.

Определено влияние на процесс температуры, скорости газа, соотношения реагирующих компонентов и т.д. В ходе испытаний удалось подобрать оксидный катализатор, проявляющий достаточно высокую селективность при 500–700 °С, т.е. в области температур, благоприятных для протекания большинства указанных выше побочных реакций.

На каталитической системе Pt-сетки + слой оксидного катализатора было

выявлено влияние концентрации окислителя – паров HNO_3 (рис. 4.21).

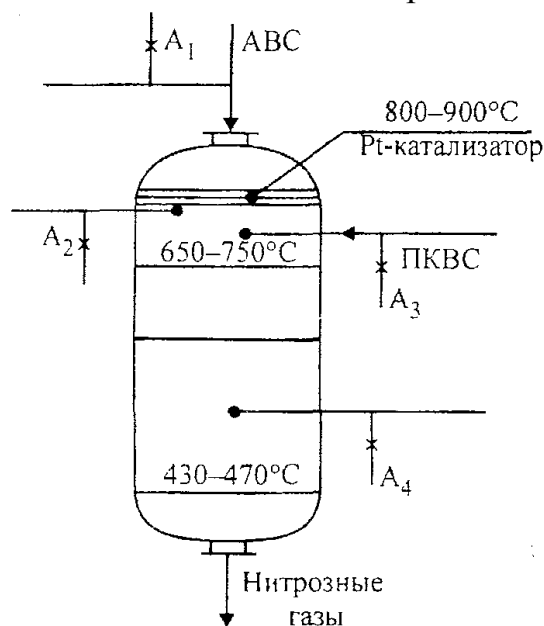


Рис. 4.20. Схема реактора для окисления молекулярного азота ($A_1 - A_4$ – места отбора проб)

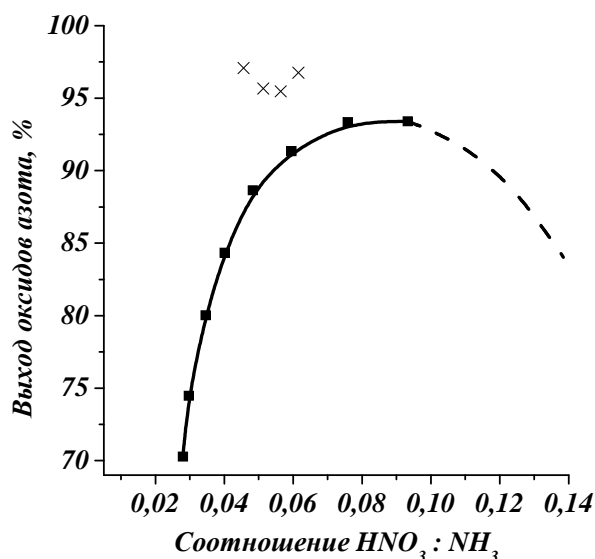


Рис. 4.21. Влияние соотношения $\text{HNO}_3 : \text{NH}_3$ на выход оксидов азота при использовании в качестве катализатора трех платиновых сеток, температуре на сетках 800°C , линейной скорости газа при рабочих условиях 1 м/с и $C_{\text{HNO}_3} = 0,5 \text{ об. \%}$; \times – опыты без ввода HNO_3 , $C_{\text{NH}_3} = 10 \text{ об. \%}$

Таким образом, проведение серии экспериментов [31] показало, что в определенных условиях (температура, скорость газа, концентрация компонентов) скорость окисления молекулярного азота парами азотной кислоты или продуктами ее распада на выбранном катализаторе выше (больше) скорости распада молекулы HNO_3 и скорости возможных многочисленных реакций. Другими словами, возможно окисление молекулярного азота нитрозных газов соединениями азота на разработанном оксидном катализаторе.

Как было установлено в последующем, на эффективность каталитического окисления молекулярного азота нитрозных газов влияют практически все технологические факторы процесса. Это дает возможность воздействовать на отрицательно действующие факторы и легко достигать высоких (от 50 до 100%) степеней превращения HNO_3 по реакции (4.2) в пределах концентраций $\text{HNO}_3 \sim$ до 4,5 об. %. Полученные в экспериментальных условиях данные позволили поставить вопрос о проведении промышленных испытаний нового способа окисления азота. Причем за основу был взят описанный выше последовательный процесс: вначале окисление аммиака воздухом, затем на оксидном катализаторе окисление молекулярного азота парами кислоты. Такое решение можно реализовать путем реконструкции только контактных узлов существующих агрегатов производства азотной кислоты [29-31]. Однако промышленная реализация данного проекта весьма затруднительна и сложна.

Контрольные задания

Задача № 1

Составить материальный и тепловой балансы процесса окисления аммиака кислородом сухого воздуха. Определить температуру нитрозного газа.

Исходные данные для расчета.

№ варианта	Масса аммиака, поступающего на окисление, кг	Концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси, об. %	Степень конверсии аммиака до NO^* , %	Температура аммиачно-воздушной смеси, °С	Теплопотери, %
1	100,00	9,50	93,0	250	1,0
2	200,00	10,00	93,5	240	1,5
3	300,00	10,50	94,0	230	2,0
4	400,00	11,00	94,5	220	2,5
5	500,00	10,50	95,0	230	2,0
6	600,00	10,00	95,5	240	1,5
7	700,00	9,50	96,0	250	1,0
8	800,00	10,00	95,5	240	1,5
9	900,00	10,50	95,0	230	2,0
10	1000,00	11,00	94,5	220	2,5
11	1100,00	10,50	94,0	230	2,0
12	1200,00	10,00	93,5	240	1,5
13	1300,00	9,50	93,0	250	1,0
14	1400,00	10,00	93,5	240	1,5
15	1500,00	10,50	94,0	230	2,0
16	1600,00	11,00	94,5	220	2,5
17	1700,00	10,50	95,0	230	2,0
18	1800,00	10,00	95,5	240	1,5
19	1900,00	9,50	96,0	250	1,0
20	2000,00	10,00	95,5	240	1,5
21	2100,00	10,50	95,0	230	2,0
22	2200,00	11,00	94,5	220	2,5
23	2300,00	10,50	94,0	230	2,0
24	2400,00	10,00	93,5	240	1,5
25	2500,00	9,50	93,0	250	1,0

* Остальное количество аммиака окисляется до N_2 .

Задача № 2

Составить материальный и тепловой балансы процесса окисления аммиака кислородом сухого воздуха. Определить концентрацию аммиака в аммиачно-воздушной смеси и ее температуру.

Исходные данные для расчета.

№ варианта	Масса аммиака, поступающего на окисление, кг	Концентрация NO в нитрозном газе, об. %	Степень конверсии аммиака до NO^* , %	Температура нитрозного газа, °С	Теплопотери, %
1	100,00	10,20	96,0	880	1,0
2	200,00	10,00	95,5	875	2,5
3	300,00	9,80	95,0	870	2,0
4	400,00	9,60	94,5	865	1,5
5	500,00	9,40	94,0	860	1,0
6	600,00	9,20	93,5	855	1,5
7	700,00	9,00	93,0	850	1,0
8	800,00	9,20	92,5	855	2,0
9	900,00	9,40	92,0	860	3,0
10	1000,00	9,60	92,5	865	2,5
11	1100,00	9,80	93,0	870	2,0
12	1200,00	10,00	93,5	875	1,5
13	1300,00	10,20	94,0	880	3,0
14	1400,00	10,00	94,5	875	1,5
15	1500,00	9,80	95,0	870	2,0
16	1600,00	9,60	95,5	865	1,0
17	1700,00	9,40	95,0	850	1,5
18	1800,00	9,20	94,5	855	1,0
19	1900,00	9,00	93,0	850	1,0
20	2000,00	9,20	93,5	855	1,5
21	2100,00	9,40	94,0	860	1,0
22	2200,00	9,60	93,5	865	1,5
23	2300,00	9,80	93,0	870	2,0
24	2400,00	10,00	92,5	875	2,5
25	2500,00	10,00	94,0	880	3,0

* Остальное количество аммиака окисляется до N_2 .

Задача № 3

Составить материальный и тепловой балансы стадии окисления аммиака кислородом воздуха (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты и на часовую производительность агрегата). Определить:

- избыток воздуха, подаваемого в контактный аппарат, относительно его стехиометрического количества для окисления аммиака;
- количество дополнительного воздуха, вводимого в систему перед стадией абсорбции;
- температуру нитрозного газа на выходе с катализаторных сеток контактного аппарата;
- количество катализаторных сеток, обеспечивающих заданную производительность агрегата.

Исходные данные для расчета.

Количество рабочих дней в году – 330.

№ варианта	Производительность агрегата, $T_{\text{моногидрата азотной кислоты}}/\text{ГОД}$	Степень конверсии аммиака в контактном аппарате до NO^* , %	Степень абсорбции оксидов азота, %	Концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси, об. %	Концентрация кислорода в хвостовых газах после абсорбционной сорбционной колонны, об. %	Концентрация оксидов азота в хвостовых газах после абсорбционной сорбционной колонны, об. %	Давление за насадкой абсорбционной колонны, МПа	Температура хвостовых газов после абсорбционной колонны, °С	Среднегодовая температура наружного воздуха, °С	Температура аммиачно-воздушной смеси на входе в контактный аппарат, °С	Теплопотери в контактной парате, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	120000	93,0	98,0	11,0	2,50	0,11	0,60	30	15	210	3,0
2	115000	93,5	98,5	10,9	2,00	0,10	0,65	35	16	215	2,5
3	110000	94,0	99,0	10,8	1,50	0,09	0,70	40	17	220	2,0
4	125000	94,5	98,5	10,7	2,00	0,08	0,75	45	18	225	1,5
5	130000	95,0	98,0	10,6	2,50	0,07	0,80	50	19	230	1,0
6	370000	94,5	98,5	10,5	2,00	0,06	0,85	55	20	225	1,5

Окончание табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7	375000	94,0	99,0	10,4	1,50	0,05	0,95	60	21	220	2,0
8	380000	93,5	98,5	10,3	2,00	0,06	1,00	55	22	215	2,5
9	385000	93,0	98,0	10,2	2,50	0,07	1,05	50	23	220	1,0
10	390000	93,5	98,5	10,1	2,00	0,08	1,10	45	24	225	0,5
11	120000	94,0	99,0	10,5	1,50	0,09	0,60	40	25	220	2,0
12	115000	93,5	98,5	10,1	2,00	0,10	0,65	35	24	225	1,5
13	110000	93,0	98,0	10,2	2,50	0,11	0,70	30	23	230	1,0
14	125000	93,5	98,5	10,3	2,00	0,10	0,75	35	22	225	1,5
15	130000	94,0	99,0	10,4	1,50	0,09	0,80	40	21	220	2,0
16	370000	93,5	98,5	10,5	2,00	0,08	0,85	45	20	215	2,5
17	375000	94,0	98,0	10,6	2,50	0,07	0,95	50	19	210	3,0
18	380000	93,0	98,5	10,7	2,00	0,06	1,00	55	18	215	2,5
19	385000	93,5	99,0	10,8	1,50	0,05	1,05	60	17	220	2,0
20	390000	94,0	98,5	10,9	2,00	0,06	1,10	55	16	225	1,5
21	120000	95,0	98,0	11,0	2,50	0,07	0,65	50	15	220	3,0
22	115000	94,5	98,5	10,9	2,00	0,08	0,70	45	16	225	1,5
23	380000	94,0	99,0	10,8	1,50	0,09	0,95	40	17	220	2,0
24	385000	93,5	98,5	10,7	2,00	0,10	1,00	35	18	215	2,5
25	375000	93,0	98,0	10,6	2,50	0,11	1,10	30	19	210	3,0

* Остальное количество аммиака окисляется до N₂.

Задача № 4

Составить материальный и тепловой балансы процесса окисления оксида азота (II) кислородом сухого воздуха. Определить:

- равновесную степень окисления NO в NO_2 ;
- практическую степень окисления NO в NO_2 ;
- концентрацию NO в нитрозном газе на выходе из аппарата;
- температуру газа на входе в аппарат;
- время пребывания газа в аппарате;
- свободный объем аппарата.

Исходные данные для расчета.

№ варианта	Расход NO , поступающего в аппарат, $нм^3/ч$	Избыток кислорода от стехиометрического количества, %	Степень приближения реакции окисления NO к равновесию, %	Температура газа на выходе из аппарата, $^{\circ}C$	Давление газа, МПа	Теплопотери, %
1	100,00	5,00	10,0	250	0,1	1,0
2	200,00	10,00	20,0	260	0,2	1,5
3	300,00	15,00	30,0	270	0,3	2,0
4	400,00	20,00	40,0	280	0,4	2,5
5	500,00	15,00	50,0	290	0,5	3,0
6	600,00	10,00	40,0	300	0,4	2,5
7	700,00	5,00	30,0	310	0,3	2,0
8	800,00	10,00	20,0	320	0,2	1,5
9	900,00	15,00	10,0	330	0,1	1,0
10	1000,00	20,00	20,0	320	0,2	1,5
11	1100,00	15,00	30,0	310	0,3	2,0
12	1200,00	10,00	40,0	300	0,4	2,5
13	1300,00	5,00	50,0	290	0,5	3,0
14	1400,00	10,00	40,0	280	0,4	2,5
15	1500,00	15,00	30,0	270	0,3	2,0
16	1600,00	20,00	20,0	260	0,2	1,5
17	1700,00	15,00	10,0	250	0,1	1,0
18	1800,00	10,00	20,0	260	0,2	1,5
19	1900,00	5,00	30,0	270	0,3	2,0
20	2000,00	10,00	40,0	280	0,4	2,5
21	2100,00	15,00	50,0	290	0,5	3,0
22	2200,00	20,00	40,0	300	0,4	2,5
23	2300,00	15,00	30,0	310	0,3	2,0
24	2400,00	10,00	20,0	320	0,2	1,5
25	2500,00	5,00	10,0	330	0,1	1,0

Задача № 5

Составить материальный и тепловой балансы процесса окисления оксида азота (II) кислородом сухого воздуха. Определить:

- равновесную степень окисления NO в NO_2 ;
- степень приближения реакции окисления NO к равновесию;
- температуру газа на выходе из аппарата;
- время пребывания газа в аппарате;
- свободный объем аппарата;
- избыток кислорода относительно стехиометрического количества.

Исходные данные для расчета.

№ варианта	Расход NO , поступающего в аппарат, $нм^3/ч$	Концентрация NO в газе на выходе из аппарата, об. %	Степень окисления NO , %	Температура газа на входе в аппарат, $^{\circ}C$	Давление газа, МПа	Теплопотери, %
1	100,00	25,00	10,0	200	0,1	1,0
2	200,00	24,00	15,0	210	0,2	1,5
3	300,00	23,00	20,0	220	0,3	2,0
4	400,00	22,00	25,0	230	0,4	2,5
5	500,00	21,00	30,0	240	0,5	3,0
6	600,00	20,00	35,0	250	0,4	2,5
7	700,00	21,00	30,0	260	0,3	2,0
8	800,00	22,00	25,0	270	0,2	1,5
9	900,00	23,00	20,0	280	0,1	1,0
10	1000,00	24,00	15,0	290	0,2	1,5
11	1100,00	25,00	10,0	300	0,3	2,0
12	1200,00	24,00	10,0	290	0,4	2,5
13	1300,00	23,00	15,0	280	0,5	3,0
14	1400,00	22,00	20,0	270	0,4	2,5
15	1500,00	21,00	25,0	260	0,3	2,0
16	1600,00	20,00	30,0	250	0,2	1,5
17	1700,00	21,00	30,0	240	0,1	1,0
18	1800,00	22,00	25,0	230	0,2	1,5
19	1900,00	23,00	20,0	220	0,3	2,0
20	2000,00	24,00	15,0	210	0,4	2,5
21	2100,00	25,00	10,0	200	0,5	3,0
22	2200,00	24,00	5,0	210	0,4	2,5
23	2300,00	23,00	10,0	220	0,3	2,0
24	2400,00	22,00	15,0	230	0,2	1,5
25	2500,00	21,00	20,0	240	0,1	1,0

Задача № 6

Составить материальный и тепловой балансы стадии окисления оксида азота (II) кислородом при охлаждении нитрозного газа (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты и на часовую производительность агрегата). Определить:

- равновесную степень окисления NO в NO_2 ;
- практическую степень окисления NO в NO_2 ;
- время пребывания газа в аппарате;
- свободный объем аппарата;
- производительность аппарата по пару.

Исходные данные для расчета.

Количество рабочих дней в году – 330.

№ варианта	Годовая производительность агрегата, T (моногидрата азотной кислоты)/ГОД	Степень конверсии аммиака в контактном аппарате до NO^* , %	Степень абсорбции оксидов азота, %	Концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси, об. %	Давление газа, МПа	Среднегодовая температура ружного воздуха, °С	Степень окисления NO на входе в аппарат, %	Степень приближения к равновесию реакции окисления NO в NO_2 в аппарате, %	Температура газа на входе в аппарат, °С	Температура газа на выходе из аппарата, °С	Температура питающей воды на входе в аппарат, °С	Температура насыщенного пара, °С	Температура пара, °С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	120000	93,0	98,0	11,0	0,60	15	70	10	400	300	70	150	3,0
2	115000	93,5	98,5	10,9	0,65	16	65	15	390	290	75	165	2,5
3	110000	94,0	99,0	10,8	0,70	17	60	20	380	280	80	180	2,0
4	125000	94,5	98,5	10,7	0,75	18	55	25	370	270	85	195	1,5
5	130000	95,0	98,0	10,6	0,80	19	50	30	360	260	90	210	1,0
6	370000	94,5	98,5	10,5	0,85	20	45	35	350	250	95	225	1,5

Окончание табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
7	375000	94,0	99,0	10,4	0,95	21	40	40	340	240	90	240	2,0
8	380000	93,5	98,5	10,3	1,00	22	35	45	330	230	85	255	2,5
9	385000	93,0	98,0	10,2	1,05	23	30	50	320	220	80	270	1,0
10	390000	93,5	98,5	10,1	1,10	24	25	55	310	210	75	285	0,5
11	120000	94,0	99,0	10,5	0,60	25	20	60	300	200	70	300	2,0
12	115000	93,5	98,5	10,1	0,65	24	25	55	310	210	75	285	1,5
13	110000	93,0	98,0	10,2	0,70	23	30	50	320	220	80	270	1,0
14	125000	93,5	98,5	10,3	0,75	22	35	45	330	230	85	255	1,5
15	130000	94,0	99,0	10,4	0,80	21	40	40	340	240	90	240	2,0
16	370000	93,5	98,5	10,5	0,85	20	45	35	350	250	95	225	2,5
17	375000	94,0	98,0	10,6	0,95	19	50	30	360	260	90	210	3,0
18	380000	93,0	98,5	10,7	1,00	18	55	25	370	270	85	195	2,5
19	385000	93,5	99,0	10,8	1,05	17	60	20	380	280	80	180	2,0
20	390000	94,0	98,5	10,9	1,10	16	65	25	390	290	75	165	1,5
21	120000	95,0	98,0	11,0	0,65	15	50	30	400	300	70	150	3,0
22	115000	94,5	98,5	10,9	0,70	16	55	25	390	290	75	155	1,5
23	380000	94,0	99,0	10,8	0,95	17	60	30	380	280	80	160	2,0
24	385000	93,5	98,5	10,7	1,00	18	55	45	370	270	85	165	2,5
25	375000	93,0	98,0	10,6	1,10	19	50	50	360	260	90	170	3,0

* Остальное количество аммиака окисляется до N₂.

Задача № 7

Составить материальный и тепловой балансы процессов окисления оксида азота (II) кислородом в газовой фазе и конденсации паров воды из нитрозного газа при его охлаждении с образованием азотной кислоты (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты и на часовую производительность агрегата). Определить:

- равновесную степень окисления NO в NO_2 в газовой фазе;
- практическую степень окисления NO в NO_2 в газовой фазе;
- время пребывания газа в аппарате;
- свободный объем окислительного пространства;
- концентрацию образующейся азотной кислоты;
- количество образующейся азотной кислоты;
- расход охлаждающей воды для поддержания заданной температуры нитрозного газа на выходе из аппарата.

Исходные данные для расчета.

Количество рабочих дней в году – 330.

№ варианта	Годовая производительность агрегата, $T_{\text{моногидрата азотной кислоты}}/\text{ГОД}$	Степень конверсии аммиака в контактном аппарате до NO^* , %	Степень абсорбции оксидов азота, %	Концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси, об. %	Давление газа, МПа	Среднегодовая температура ружного воздуха, °C	Степень окисления NO на входе в аппарат, %	Степень приближения к равновесию реакции окисления NO в NO_2 в аппарате, %	Температура газа на входе в аппарат, °C	Температура газа на выходе из аппарата, °C	Температура охлаждающей воды на входе в аппарат, °C	Температура охлаждающей воды на выходе из аппарата, °C	Температура охлаждающей воды на выходе из аппарата, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	120000	93,0	98,0	11,0	0,60	15	70	10	155	30	27	32	3,0
2	115000	93,5	98,5	10,9	0,65	16	65	15	160	35	28	33	2,5
3	110000	94,0	99,0	10,8	0,70	17	60	20	165	40	29	34	2,0

Окончание табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
4	125000	94,5	98,5	10,7	0,75	18	55	25	170	45	30	35	1,5
5	130000	95,0	98,0	10,6	0,80	19	50	30	175	50	31	36	1,0
6	370000	94,5	98,5	10,5	0,85	20	45	35	150	45	26	31	1,5
7	375000	94,0	99,0	10,4	0,95	21	40	40	155	50	27	32	2,0
8	380000	93,5	98,5	10,3	1,00	22	35	45	160	55	28	33	2,5
9	385000	93,0	98,0	10,2	1,05	23	30	50	165	60	27	32	1,0
10	390000	93,5	98,5	10,1	1,10	24	25	55	170	65	26	31	0,5
11	120000	94,0	99,0	10,5	0,60	25	20	60	185	50	31	36	2,0
12	115000	93,5	98,5	10,1	0,65	24	25	55	180	45	30	35	1,5
13	110000	93,0	98,0	10,2	0,70	23	30	50	175	40	29	34	1,0
14	125000	93,5	98,5	10,3	0,75	22	35	45	170	35	28	33	1,5
15	130000	94,0	99,0	10,4	0,80	21	40	40	165	30	27	32	2,0
16	370000	93,5	98,5	10,5	0,85	20	45	35	170	45	28	33	2,5
17	375000	94,0	98,0	10,6	0,95	19	50	30	165	50	27	32	3,0
18	380000	93,0	98,5	10,7	1,00	18	55	25	160	55	26	31	2,5
19	385000	93,5	99,0	10,8	1,05	17	60	20	155	60	27	32	2,0
20	390000	94,0	98,5	10,9	1,10	16	65	25	150	65	28	33	1,5
21	120000	95,0	98,0	11,0	0,65	15	50	30	160	30	26	31	3,0
22	115000	94,5	98,5	10,9	0,70	16	55	25	165	35	27	32	1,5
23	380000	94,0	99,0	10,8	0,95	17	60	30	170	40	28	33	2,0
24	385000	93,5	98,5	10,7	1,00	18	55	45	175	45	29	34	2,5
25	375000	93,0	98,0	10,6	1,10	19	50	50	180	50	30	35	3,0

* Остальное количество аммиака окисляется до N₂.

Задача № 8

Используя результаты расчета задачи № 7, составить материальный и тепловой балансы нижней тарелки абсорбционной колонны и абсорбционной колонны в целом (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты и на часовую производительность агрегата). Определить:

- количество дополнительного воздуха, вводимого в систему перед стадией абсорбции;
- состав и расход газа на входе в абсорбционную колонну, на выходе с нижней тарелки и на выходе из абсорбционной колонны;
- равновесную и практическую степени окисления NO в NO_2 в свободном пространстве между входом газа и первой тарелкой абсорбционной колонны;
- равновесную и практическую степени превращения оксидов азота в азотную кислоту на нижней тарелке абсорбционной колонны;
- количество образовавшегося моногидрата азотной кислоты на нижней тарелке и в абсорбционной колонне;
- концентрацию азотной кислоты, поступающей на нижнюю тарелку;
- расход оборотной воды, подаваемой в змеевики, для отвода тепла с нижней тарелки абсорбционной колонны.

Задача № 9

Расчетным путем показать концентрацию кислорода в хвостовых газах после абсорбционной колонны, которую необходимо поддерживать в начале и конце пробега катализатора при использовании высокотемпературного каталитического восстановления оксидов азота природным газом.

Задача № 10

Составить материальный и тепловой балансы процессов подогрева хвостовых газов путем сжигания природного газа и высокотемпературной каталитической очистки хвостовых газов от оксидов азота с использованием в качестве газавосстановителя природного газа (в расчете на 1 т моногидрата азотной кислоты и на часовую производительность агрегата). Определить:

- расход природного газа, расходуемого на подогрев хвостовых газов;
- расход природного газа, расходуемого на восстановление оксидов азота;
- температуру очищенных хвостовых газов на выходе из реактора.

Исходные данные для расчета:

- количество рабочих дней в году – 330;
- соотношение $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ в реакторе 0,55;
- концентрация оксидов азота в очищенных хвостовых газах 0,005 об. %;
- избыток кислорода воздуха для сжигания природного газа в подогревателе 0,9.

№ варианта	Годовая производительность агрегата, $T_{(\text{моногидрата азотной кислоты})}/\text{ГОД}$	Степень конверсии аммиака в амиака контактном аппарате до NO^* , %	Степень абсорбции оксидов азота, %	Концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси, об. %	Концентрация кислорода в хвостовых газах после абсорбционной колонны, об. %	Концентрация оксидов азота в хвостовых газах после абсорбционной колонны, об. %	Давление газа на стадии абсорбции, МПа	Температура хвостовых газов после абсорбционной колонны, °C	Среднегодовая температура наружного воздуха, °C	Температура хвостовых газов, поступающих в подогреватель, °C	Температура хвостовых газов на выходе из подогревателя, °C	Температура воздуха на входе в подогреватель, °C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	120000	93,00	98,00	11,00	2,50	0,11	0,60	30	15	110	450	140
2	115000	93,50	98,50	10,90	2,00	0,10	0,65	35	16	120	510	150
3	110000	94,00	99,00	10,80	1,50	0,09	0,70	40	17	130	550	160

Окончание табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4	125000	94,50	98,50	10,70	2,00	0,08	0,75	45	18	140	520	170
5	130000	95,00	98,00	10,60	2,50	0,07	0,80	50	19	150	490	180
6	370000	94,50	98,50	10,50	2,00	0,06	0,85	55	20	45	450	20
7	375000	94,00	99,00	10,40	1,50	0,05	0,95	60	21	50	460	21
8	380000	93,50	98,50	10,30	2,00	0,06	1,00	55	22	55	470	22
9	385000	93,00	98,00	10,20	2,50	0,07	1,05	50	23	50	480	23
10	390000	93,50	98,50	10,10	2,00	0,08	1,10	45	24	45	490	24
11	120000	94,00	99,00	10,50	1,50	0,09	0,60	40	25	150	550	180
12	115000	93,50	98,50	10,10	2,00	0,10	0,65	35	24	140	520	170
13	110000	93,00	98,00	10,20	2,50	0,11	0,70	30	23	130	460	160
14	125000	93,50	98,50	10,30	2,00	0,10	0,75	35	22	120	480	150
15	130000	94,00	99,00	10,40	1,50	0,09	0,80	40	21	110	520	140
16	370000	93,50	98,50	10,50	2,00	0,08	0,85	45	20	55	520	20
17	375000	94,00	98,00	10,60	2,50	0,07	0,95	50	19	50	510	19
18	380000	93,00	98,50	10,70	2,00	0,06	1,00	55	18	45	500	18
19	385000	93,50	99,00	10,80	1,50	0,05	1,05	60	17	50	490	17
20	390000	94,00	98,50	10,90	2,00	0,06	1,10	55	16	55	480	16
21	120000	95,00	98,00	11,00	2,50	0,07	0,65	50	15	120	450	160
22	115000	94,50	98,50	10,90	2,00	0,08	0,70	45	16	140	500	170
23	380000	94,00	99,00	10,80	1,50	0,09	0,95	40	17	45	520	17
24	385000	93,50	98,50	10,70	2,00	0,10	1,00	35	18	50	500	18
25	375000	93,00	98,00	10,60	2,50	0,11	1,10	30	19	55	480	19

* Остальное количество аммиака окисляется до N₂.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Содержание водяных паров в воздухе при его насыщении [1]

Температура		Содержание водяных паров, г/кг сухого воздуха	Давление водяных паров, Па
К	°С		
273	0	3,77	606
293	20	14,70	2334
313	40	49,00	7383
333	60	153,20	19940
353	80	551,40	47390
373	100	<i>Чистый водяной пар</i>	101325

Таблица 2

Энтальпия воды (i') и насыщенного водяного пара (i'')

в зависимости от температуры

t °С	P МПа	i' кДж/кг	i'' кДж/кг	t °С	P МПа	i' кДж/кг	i'' кДж/кг
0	0,000606	0,1	2501	150	0,4756	632,2	2746
10	0,001223	42,0	2519	160	0,6175	675,5	2758
20	0,002334	83,9	2537	170	0,7914	719,2	2769
30	0,004243	125,7	2556	180	1,002	763,1	2778
40	0,007383	167,5	2574	190	1,254	807,5	2786
50	0,01235	209,3	2592	200	1,554	852,4	2793
60	0,01994	251,1	2609	220	2,320	943,7	2802
70	0,03119	293,0	2626	240	3,349	1037,5	2803
80	0,04739	334,9	2643	260	4,696	1135,1	2796
90	0,07013	377,0	2659	280	6,421	1236,9	2780
100	0,101325	419,1	2676	300	8,590	1344,9	2749
110	0,1432	461,3	2691	320	11,270	1462,1	2700
120	0,1984	503,7	2706	340	14,540	1594,7	2622
130	0,2699	546,3	2721	360	18,480	1762,0	2481
140	0,3611	589,0	2734	374	22,50	2100,0	2100

Таблица 3

Энтальпия воды (i') и перегретого пара (i'') в зависимости от давления и температуры, а также температура кипения и энтальпия насыщенного пара в зависимости от давления, кДж/кг

$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	6,92	45,48	99,64	133,54	151,84	179,88	198,28	212,37	263,91	310,96	-	
												$i'', \text{кДж/кг}$
$t, ^\circ\text{C}$	Давление, МПа											
	0,001	0,01	0,1	0,3	0,5	1	1,5	2	5	10	30	
0	0	0	0,1	0,3	0,6	1,1	1,6	2,1	5,2	10,0	30,1	
10	2518	41,9	42,0	42,2	42,4	42,9	43,4	43,9	46,8	51,5	71,0	
20	2537	83,7	83,9	84,1	84,2	84,7	85,2	85,7	88,5	93,1	112,0	
30	2556	125,6	125,7	125,9	126,0	126,5	126,9	127,4	130,2	134,7	153,0	
40	2575	167,5	167,5	167,7	167,8	168,3	168,7	169,2	171,9	176,3	194,1	
50	2594	2592	209,3	209,5	209,6	210,1	210,4	210,9	213,6	217,9	235,3	
60	2613	2611	251,1	251,3	251,4	251,8	252,1	252,6	255,3	259,5	276,5	
70	2632	2630	293,0	293,2	293,2	293,6	293,9	294,4	297,0	301,1	317,8	
80	2651	2649	334,9	335,1	335,1	335,4	335,7	336,2	338,7	342,8	359,1	
90	2669	2669	376,8	377,0	377,0	377,3	377,6	378,1	380,5	384,6	400,5	
100	2688	2688	2676	419,1	419,1	419,3	419,6	420,1	422,5	426,4	441,9	
110	2707	2707	2697	461,3	461,3	461,5	461,8	462,3	464,7	468,3	483,4	
120	2726	2726	2717	503,7	503,7	503,9	504,2	504,7	506,9	510,4	525,1	
130	2745	2745	2734	546,3	546,3	546,5	546,8	547,2	549,3	552,7	567,0	
140	2764	2764	2757	2740	589,1	589,2	589,5	589,9	591,9	595,2	609,0	
150	2783	2783	2776	2762	632,1	632,1	632,4	632,8	634,7	638,0	651,2	
160	2803	2802	2796	2783	2767	675,4	675,7	675,9	677,7	681,0	693,6	

Продолжение табл. 3

170	2822	2822	2816	2804	2790	719,2	719,3	719,3	719,3	721,1	724,4	736,3
180	2841	2841	2835	2824	2812	2778	763,2	763,2	763,2	764,9	768,0	779,1
190	2860	2860	2855	2844	2833	2802	807,6	807,6	807,6	809,0	811,8	822,1
200	2880	2879	2875	2864	2854	2827	2796	852,4	852,4	853,6	856,0	865,4
210	2899	2899	2894	2885	2875	2851	2824	897,6	897,6	898,6	900,6	909,1
220	2918	2918	2914	2905	2896	2874	2850	2821	2821	944,1	945,8	953,3
230	2938	2938	2934	2925	2916	2896	2874	2849	2849	990,3	991,7	997,9
240	2958	2957	2954	2946	2937	2918	2898	2875	2875	1037,1	1038,3	1043,9
250	2977	2977	2974	2966	2958	2940	2921	2900	2900	1085,7	1085,7	1088,5
260	2997	2997	2993	2986	2979	2962	2944	2924	2924	1135,1	1134,1	1134,7
270	3017	3017	3013	3006	2999	2983	2966	2948	2948	2818	1183,6	1181,8
280	3037	3037	3033	3027	3020	3005	2989	2972	2972	2854	1234,5	1229,9
290	3057	3057	3053	3047	3041	3026	3011	2996	2996	2888	1287,2	1279,0
300	3077	3077	3074	3068	3062	3048	3033	3019	3019	2920	1342,2	1329,0
320	3117	3117	3114	3109	3104	3091	3078	3065	3065	2980	2778	1433,2
340	3157	3157	3155	3150	3146	3134	3122	3111	3111	3036	2878	1546,8
360	3198	3198	3195	3192	3188	3177	3167	3156	3156	3090	2958	1667,0
380	3238	3238	3236	3233	3230	3220	3211	3201	3201	3142	3029	1836,0
400	3280	3280	3278	3275	3272	3263	3255	3246	3246	3193	3093	2155,0
420	3321	3321	3319	3317	3314	3306	3299	3291	3291	3242	3154	2559,0
440	3363	3363	3361	3359	3356	3349	3342	3335	3335	3291	3211	2743,0
460	3405	3405	3403	3401	3398	3392	3386	3379	3379	3339	3266	2880,0
480	3448	3448	3446	3444	3441	3435	3429	3423	3423	3386	3320	2986,0

500	3490	3490	3488	3486	3486	3479	3473	3468	3433	3372	3073,0
520	3533	3533	3531	3529	3527	3522	3517	3512	3480	3424	3155,0
540	3576	3576	3575	3573	3571	3566	3561	3556	3527	3474	3232,0
560	3619	3619	3618	3616	3614	3609	3605	3600	3574	3524	3303,0
580	3663	3663	3662	3660	3658	3653	3649	3645	3620	3572	3370,0
600	3707	3707	3706	3704	3702	3698	3694	3690	3666	3621	3434,0
620	3751	3751	3750	3748	3746	3742	3738	3735	3713	3670	3497,0
640	3796	3796	3795	3793	3791	3787	3783	3780	3759	3719	3559,0
660	3841	3841	3840	3838	3836	3832	3828	3825	3805	3768	3620,0
680	3886	3886	3885	3883	3881	3877	3874	3871	3852	3818	3678,0
700	3931	3931	3929	3927	3925	3923	3920	3917	3899	3867	3736,0
750	4043	4043	4042	4041	4040	4037	4034	4032	4017	3989	3876,0
800	4157	4157	4157	4157	4156	4154	4152	4150	4136	4111	4013,0
850	4276	4276	4276	4275	4274	4272	4271	4269	4257	4235	4147,0
900	4395	4395	4395	4395	4394	4392	4390	4388	4378	4358	4281,0
950	4515	4515	4515	4514	4513	4512	4510	4509	4500	4482	4414,0
1000	4636	4636	4636	4635	4635	4633	4632	4630	4622	4606	4544,0
1100	4886	4886	4886								
1200	5138	5138	5138								
1300	5401	5401	5401								
1400	5665	5665	5665								
1500	5934	5934	5934								

Таблица 4

Давление паров воды над азотной кислотой, Па

Температура, °C	Концентрация азотной кислоты, мас. %				
	20	30	40	50	60
0	547	480	400	263	160
5	760	667	560	373	240
10	1067	947	773	527	333
15	1453	1293	1067	733	480
20	2026	1760	1440	1000	667
25	2746	2373	1946	1427	1027
30	3680	3173	2600	1920	1373
35	4866	4146	3400	2533	1813
40	6333	5466	4480	3333	2413
45	8266	7066	5760	4333	3160
50	10333	9200	7466	5666	4133
55	13332	11600	9466	7198	5200
60	17065	15065	12000	9333	6800
65	21600	18665	15200	11732	8533
70	26664	23200	19065	14665	10800
75	33330	29391	23731	18400	13600
80	40930	35597	29064	22665	16800

Таблица 5

Свойства насыщенного водяного пара в зависимости от давления

Давление, МПа	Температура, °C	Удельный объем, м ³ /кг	Плотность, кг/м ³	Удельная энтальпия жидкости i' , кДж/кг	Удельная энтальпия пара i'' , кДж/кг	Удельная теплота парообразования r , кДж/кг
1	2	3	4	5	6	7
0,0010	6,6	131,6	0,0076	27,7	2506	2478,3
0,0015	12,7	89,64	0,01116	53,2	2518	2464,8
0,0020	17,1	68,27	0,01465	71,6	2526	2454,4
0,0025	20,7	55,28	0,01809	86,7	2533	2446,3
0,003	23,7	46,53	0,02149	99,3	2539	2439,7
0,004	28,6	35,46	0,0282	119,8	2548	2428,2
0,005	32,5	28,73	0,03481	136,2	2556	2419,8
0,006	35,8	24,19	0,04133	150,0	2562	2412,0
0,008	41,1	18,45	0,05420	172,2	2573	2400,8
0,010	45,4	14,96	0,06686	190,2	2581	2390,8
0,012	49,0	12,6	0,07937	205,3	2588	2382,7
0,015	53,6	10,22	0,09789	224,6	2596	2371,4
0,02	59,7	7,977	0,1283	250,1	2607	2356,9

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6	7
0,03	68,7	5,331	0,1876	287,9	2620	2332,1
0,04	75,4	4,072	0,2456	315,9	2632	2316,1
0,05	80,9	3,304	0,3027	339,0	2642	2303,0
0,06	85,5	2,785	0,3590	358,2	2650	2291,8
0,07	89,3	2,411	0,4147	375,0	2657	2282,0
0,08	93,0	2,128	0,4699	389,7	2663	2273,3
0,09	96,2	1,906	0,5246	403,1	2668	2264,9
0,10	99,1	1,727	0,5790	415,2	2677	2531,8
0,12	104,2	1,457	0,6865	437,0	2686	2249,0
0,14	108,7	1,261	0,7931	456,3	2693	2236,7
0,16	112,7	1,113	0,898	473,1	2703	2229,9
0,18	116,3	0,997	1,003	483,6	2709	2225,4
0,2	119,6	0,903	0,107	502,4	2710	2207,6
0,3	132,9	0,6180	1,618	558,9	2730	2171,1
0,4	142,9	0,4718	2,120	601,1	2744	2142,9
0,5	151,1	0,3825	2,614	637,7	2754	2116,3
0,6	158,1	0,3222	3,104	667,9	2768	2100,1
0,7	164,2	0,2785	3,591	694,3	2769	2074,7
0,8	169,6	0,2454	4,075	718,4	2776	2057,6
0,9	174,5	0,2195	4,536	740,0	2780	2040,0
1,0	179,0	0,1985	5,037	759,6	2784	2024,4
1,1	183,2	0,1813	5,516	778,1	2787	2008,9
1,2	187,1	0,1668	5,996	795,3	2790	1994,7
1,3	190,7	0,1545	6,474	811,2	2793	1981,8
1,4	194,1	0,1438	6,952	826,7	2795	1968,3
1,5	197,4	0,1346	7,431	840,9	2796	1955,1
1,6	200,4	0,1264	7,909	854,8	2798	1943,2
1,7	203,4	0,1192	8,389	867,7	2799	1931,3
1,8	206,2	0,1128	8,868	880,3	2800	1919,7
1,9	208,8	0,1070	9,349	892,5	2801	1908,5
2,0	211,4	0,1017	9,83	904,2	2802	1897,8
3,0	232,8	0,06802	14,70	1002,0	2801	1799,0
4,0	249,2	0,05069	19,73	1079,0	2793	1714,0
5,0	262,7	0,04007	24,96	1143,0	2780	1637,0
6,0	274,3	0,03289	30,41	1199,0	2763	1564,0
7,0	284,5	0,02769	36,12	1249,0	2746	1497,0
8,0	293,6	0,02374	42,13	1294,0	2726	1432,0
9,0	301,9	0,02064	48,45	1337,0	2705	1368,0
10,0	309,5	0,01815	55,11	1377,0	2684	1307,0
12,0	323,1	0,01437	69,60	1455,0	2638	1183,0

Окончание табл. 5

1	2	3	4	5	6	7
14,0	335,0	0,01164	85,91	1531,0	2592	1061,0
16,0	345,7	0,00956	104,6	1606,0	2540	934,0
18,0	355,4	0,00782	128,0	1684,0	2483	799,0
20,0	364,2	0,00614	162,0	1783,0	2400	617,0
22,5	374,0	0,00310	322,6	2100,0	2100	0,0

Таблица 6

Интегральная теплота разбавления азотной кислоты водой при 25 °С

Число моль H_2O на 1 моль кислоты	m , моли кислоты на 1 кг H_2O	Концентрация HNO_3 после разбавления, мас. %	$-\Delta H_m$, Дж/моль
1	55,51	77,8	13110
2	27,75	63,6	20080
3	18,50	53,8	24300
4	13,88	46,7	26980
5	11,10	41,2	28730
6	9,25	36,8	29840
8	6,94	30,4	31120
10	5,55	25,9	31840
15	3,70	18,9	32460
20	2,78	14,9	32670
30	1,85	10,4	32760
40	1,39	8,0	32750
50	1,11	6,5	32740
75	0,740	4,5	32740
100	0,555	3,4	32750
200	0,278	1,7	32800
500	0,111	0,7	32900
700	0,0793	0,5	32940
1000	0,0555	0,3	32980
2000	0,0278	0,2	33050
5000	0,0111	0,07	33130
10000	0,0056	0,03	33190
20000	0,0028	0,02	-
50000	0,0011	0,01	33270
∞	0,0000	0,00	33340

Таблица 7

Теплоемкость азотной кислоты, Дж/(моль·град)

Концентрация, мас. %	Температура, °С			
	2	20	40	60
1	261,933	261,176	259,853	261,176
2	257,963	258,530	256,703	258,530
4	251,410	250,591	250,906	253,237
6	244,542	245,361	245,109	248,007
10	233,200	234,775	235,027	237,422
15	221,102	221,606	224,505	226,899
20	210,768	211,020	214,990	218,960
25	202,325	205,791	207,366	211,020
30	194,953	200,498	201,569	205,791
35	188,904	195,205	196,276	203,144
40	184,115	189,912	191,550	197,851
45	179,894	184,682	187,014	192,559
50	175,987	179,389	182,792	187,329
55	171,198	174,097	178,066	182,036
60	166,220	168,867	172,521	176,743
65	160,108	163,574	165,905	168,867
70	153,807	155,635	159,100	167,229
75	147,191	150,342	151,413	152,988
80	141,142	142,466	144,545	145,112
85	135,850	137,173	137,425	139,819
90	129,297	129,297	130,053	131,880
95	120,286	121,357	121,609	121,357
100	110,268	110,772	112,095	113,418

Список литературы

1. Караваев, М.М. Каталитическое окисление аммиака / М.М. Караваев, А.П. Засорин, Н.Ф. Клещев; М.: Химия, 1983.– 232 с.
2. Атрощенко, В.И. Технология азотной кислоты. 3-е изд. / В.И. Атрощенко, С.И. Каргин; М.: Химия, 1970.– 496 с.
3. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / В.М. Олевский [и др.].– М.: Химия, 1985.– 400 с.
4. Справочник азотчика / Е.Я. Мельников [и др.].– М.: Химия, 1987.– 464 с.
5. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учебное пособие для вузов / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков; Л.: Химия, 1987.– 576 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель [и др.].– Л.: Химия, 1998.– 232 с.
7. Самсонов, О.А. Технология азотной кислоты. Расчеты на ЭВМ: учебное пособие / О.А. Самсонов, Б.Я. Солон; Иван. хим.-технол. ин-т.– Иваново, 1991.– 144 с.
8. Позин, М.Е. Расчеты по технологии неорганических веществ / М.Е. Позин.– Л.: Химия, 1977.– 495 с.
9. Дыбина, П.В. Расчеты по технологии неорганических веществ / П.В. Дыбина, А.С. Соловьева, Ю.И. Вишняк.– М.: Высш. шк., 1967.– 524 с.
10. www.matthey.com.
11. Шульгин, Д.Р. Применение вязаных катализаторных сеток в азотной промышленности– мифическая или реальная эффективность // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева).– 2006. Т. 1, № 6.– С. 131-132.
12. Тихов, И. В. ОАО «Красцветмет» с уверенностью смотрит в будущее / И.В. Тихов, Д.Р. Шульгин // Цветные металлы.– 2009.– № 6.– С. 81-85.
13. Тимофеев, Н.И. Результаты эксплуатации новых каталитических систем для окисления аммиака // Цветные металлы.– 2001.– № 9-10.– С. 46-49.
14. Гуцин, Г.М. Конструкции и результаты эксплуатации новых каталитических систем для окисления аммиака // Цветные металлы.– 2007.– №1.– С. 39-44.
15. Бесков, В.С. Моделирование процесса окисления аммиака на платиноидных сетках // Катализ в промышленности.– 2008.– № 2.– С. 31-36.
16. Головня, В.И. Окисление аммиака на платиноидных сетках и блочном катализаторе сотовой структуры: автореф. дис. канд. техн. наук / Головня В.И.; РХТУ.– М., 2009.– 22 с.
17. Захарченко, Н.И. Каталитические свойства системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ в окислении аммиака // Журнал физической химии.– 2002.– Т. 76.– № 7. С. 1213 - 1220.
18. Захарченко, Н.И. Каталитические свойства феррита висмута в процессе окисления аммиака // Журнал прикладной химии.– 2000.– Т. 73, вып. 12.– С. 1960 - 1964.
19. Захарченко, Н.И. Каталитические свойства системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ в реакции

- окисления аммиака до оксидов азота // Кинетика и катализ.– 2002.– Т. 43, № 1.– С. 104-104.
20. Захарченко, Н.И. Каталитические свойства системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ в процессе окисления аммиака // Журнал прикладной химии.– 2003.– Т. 76, вып. 3.– С. 414 - 420.
21. Захарченко, Н.И. Фазовый состав и свойства катализаторов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Se}_2\text{O}_3$ в реакции высокотемпературного окисления аммиака // Химия и химическая технология.– 2004.– Т. 47, вып. 7.– С. 129-136.
22. Захарченко, Н.И. Каталитические свойства системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ в окислении аммиака // Журнал физической химии.– 2001.– Т. 75, № 6.- С. 985 - 990.
23. Захарченко, Н.И. Катализаторы окисления аммиака системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ // Химия и химическая технология.– 2001.– Т. 44, вып.5.– С. 70-75.
24. Захарченко, Н.И. Катализаторы для окисления аммиака системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ // Журнал прикладной химии.– 2001.– Т. 74, вып. 2.– С. 226 - 231.
25. Садыков, В. А. Разработка и применение двухступенчатой системы окисления аммиака в производстве азотной кислоты с использованием сотовых оксидных катализаторов // Хим. пром.– 1997.– № 12.– С. 33-38.
26. Ванчурин, В.И. Неплатиновый катализатор сотовой структуры для окисления аммиака // Хим. пром.– 1997.– № 10.– С. 32-34.
27. Ванчурин, В.И. Формирование блочного катализатора сотовой структуры из активной шихты для окисления аммиака // Хим. пром.– 2000.– № 3.– С. 21-26.
28. Тертерян, К. Очистка «хвостовых» газов в производстве азотной кислоты. Сравнение эффективности катализаторов / К. Тертерян, Л.В. Пешкова, А.Л. Новожилов // Вузовская наука– Северо- Кавказскому региону. Материалы XIII научно-технической конференции.– Т. 1. Естественные и точные науки. Технические и прикладные науки. Ставрополь: СевКавГТУ, 2009.– 217 с.
29. Караваев, М.М. Новые возможные пути связывания молекулярного азота // Хим. пром.– 1993.– № 12.– С. 38-41.
30. Караваев, М.М. Термодинамическое исследование процессов окисления азота в системе $\text{HNO}_3 - \text{NO}_2 - \text{NO} - \text{N}_2 - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при повышенных температурах // Хим. пром.– 1996.– № 11.– С. 34-39.
31. Караваев, М.М. Гетерогенное окисление молекулярного азота нитрозных газов // Хим. пром.– 1999.– № 8.– С. 14-18.

Учебное издание

Ильин Александр Павлович
Кунин Алексей Владимирович
Ильин Александр Александрович

ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 11.10.2011. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 15,35. Уч.-изд.л. 17,03. Тираж 100 экз. Заказ 2735

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7